Zur Kenntnis

der

Friesschen Verschiebung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Franz Wieners
aus Krefeld (Rhld.).

Marburg 1925.

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1925.

Von der Philosophischen Fakultät
der Universität Marburg als Dissertation angenommen
am 18. Juli 1925.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

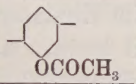
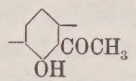
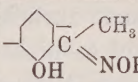
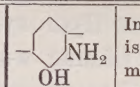
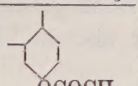
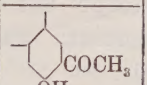
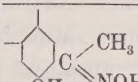
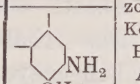
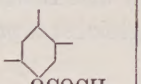
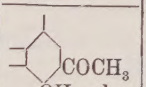
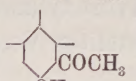
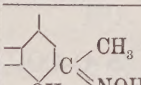
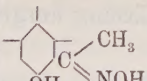
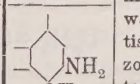
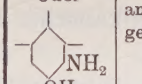
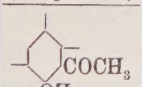
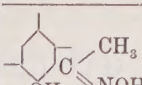
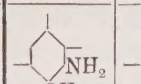
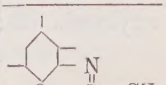
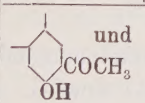
Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0076

Allgemeiner Teil.

H. Bundesmann beschrieb in seiner Dissertation über Umlagerungserscheinungen bei fettaromatischen Ketonen und ihren Oximen[1]) eine Reihe merkwürdiger, z. T. unaufgeklärter Erscheinungen, die er einerseits bei der Darstellung von Oxyketonen nach dem Verfahren von Fries und Finck[2]), andrerseits bei der Beckmannschen Umlagerung der zugehörigen Oxime beobachtet hatte. Eine aus der Bundesmannschen Arbeit entnommene, teilweise ergänzte Tabelle bringe deren Ergebnisse, wie Bundesmann sie auffaßte, in übersichtlicher Weise zur Kenntnis[3]).

	Phenolester	Oxyketon	Oxim	erwartete Base	erhaltene Base
A.					In allen 3 Fällen isolierte Bundesmann mit Benzoylchlorid zwei Körper, die er für Benzoate eines Aminoxylenols hielt. Die Körper waren nicht identisch mit den Benzoaten der erwarteten Amine, die zum Vergleich auf anderem Weg dargestellt waren.
B.					
C.		 oder  (Körper 42°)	 oder 	 oder 	
					
					

[1]) Marburg 1923.

[2]) B. 41, 4273 (1908).

[3]) Striche am Benzolkern bedeuten Methylgruppen.

Am meisten beschäftigte sich Bundesmann mit der unter C aufgeführten Reaktion[4]). Gelang es ihm auch nicht, die Konstitution des Hauptproduktes (des bei 42° schmelzenden Körpers) aufzuklären, so konnte er doch die angeführten beiden Formeln und besonders die erste von diesen beiden in hohem Grade wahrscheinlich machen. Aus der Analogie im Verhalten schloß er dann weiter, daß das unter A aufgeführte Oxyketon auch nicht den angenommenen, sondern einen dem Körper (42°) analogen Bau habe. Hierüber trat die nähere Untersuchung der Base, die er in allen drei Fällen erhalten haben wollte, vorläufig zurück.

Bei der Fortsetzung der Bundesmannschen Untersuchungen beschäftigte ich mich nun zunächst mit diesem Körper und konnte bald seine Struktur feststellen. Aus den in obiger Tabelle aufgeführten Oximen hatte sich beim Spalten mit Salzsäure Hydroxylamin zurückgebildet. Beim Eindampfen der sauren Lösung wurde es nicht zerstört und konnte dann nach dem Zusatz starker Natronlauge mit Benzoylchlorid reagieren. Das erhaltene „Monobenzoat" war also in allen drei Fällen Dibenzhydroxamsäure (1).

$$(1) \qquad C_6H_5-C\begin{cases} OH \\ N\cdot O\cdot COC_6H_5 \end{cases} \qquad \text{Schmp. } 161^0.$$

Es wurde das an einem aus Hydroxylamin und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung hergestellten Vergleichspräparat festgestellt.

Das „Dibenzoat" war dementsprechend Tribenzhydroxylamin (2):

$$(2) \qquad C_6H_5-C\begin{cases} O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N\cdot O\cdot COC_6H_5 \end{cases} \qquad \text{Schmp. } 100^0,$$

wie die Übereinstimmung des gefundenen mit dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt erwies. Der Irrtum ist

[4]) Der Körper (42°) stellte das Hauptprodukt der Reaktion dar. Die drei daneben aufgeführten Reaktionsprodukte traten in erheblich geringerem Maße auf.

erklärlich, da sowohl die Eigenschaften als auch der Stickstoffgehalt der beiden Körper denen benzoylierter Aminoxylenole ähneln.

Als man die Oxime der in Frage kommenden Oxyketone abermals mit Salzsäure kochte und nun die vom zurückgebildeten Keton befreite, stark eingeengte Lösung bis zur vollkommenen Zerstörung des Hydroxylamins mit Natronlauge kochte, erhielt man mit Benzoylchlorid nur eine Spur leicht verharzender Flöckchen. Eine Base wurde bei keinem dieser Spaltungsversuche gebildet.

Nachdem dieser Punkt erledigt war, bestand meine Hauptaufgabe darin, die Verschiebung von Methylgruppen, die offenbar bei der Behandlung des Pseudocumenolacetates mit Aluminiumchlorid eingetreten war, in ihrem Verlauf aufzuklären. In geringer Ausbeute hatte Bundesmann auch das normale o-Acetopseudocumenol erhalten, wie sich aus dem Ergebnis der Beckmannschen Umlagerung des Oximes dieses Körpers zweifelsfrei ergeben hatte. Der Körper (42°) erwies sich als ein Isomeres von jenem Keton, in dem notwendig die drei Methylgruppen eine andere Stellung einnehmen müssen als im Ausgangskörper, dem Pseudocumenol. Während Bundesmann die Konstitution des in der Tabelle unter B genannten Ketones nicht anzweifelte, vermutete er, und zwar, wie sich im Verlaufe der vorliegenden Arbeit erwies, mit Recht, daß auch dem unter A aufgeführten Keton nicht die dort angegebene, sondern eine analoge Formel zuzuschreiben sei, wie er sie für den unter C aufgeführten Körper (42°) wahrscheinlich machte. Verschiebungen von Substituenten im Benzolkern bei der Behandlung von Ringkohlenwasserstoffen mit Aluminiumchlorid sind schon vor längerer Zeit in großer Zahl beobachtet worden[5]). War es jedoch in diesen Fällen in der Regel unmöglich, von Haupt- oder Nebenprodukten zu sprechen, da sich meist eine Fülle der verschiedensten Kohlenwasserstoffe bildeten, so tritt im Gegensatz hierzu bei der mit der Fries-

[5]) Jacobsen, B. 18, 338 (1885); Anschütz, B. 18, 657 (1885), A. 235, 186 (1886) u. a. In neuerer Zeit s. Schroeter, B. 57, 1990 (1924).

schen Verschiebung verbundenen Wanderung von Methyl ein Hauptreaktionsprodukt auf. Am wenigsten deutlich läßt sich das bei dem von Bundesmann untersuchten Pseudocumenolester erkennen. Bei meinen Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß diese Verschiebungen häufig so eindeutig und vollständig erfolgen, daß Nebenprodukte das bei organischen Reaktionen übliche Quantum nicht überschreiten.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen Bundesmanns hatte ich somit im wesentlichen folgende Aufgaben zu lösen:

Vor allem mußte die Konstitution der von Bundesmann dargestellten Verbindungen aufgeklärt werden, soweit ihm dies noch nicht selber gelungen war.

Zweitens war das Beobachtungsmaterial zu erweitern und daran, wenn möglich, die den Verschiebungen zugrunde liegende Gesetzmäßigkeit zu ermitteln.

Ein dritter Punkt, der jedoch mehr in den Hintergrund trat, war die Ergänzung (und teilweise Berichtigung) der von Gr. Lechner[6]) und Bundesmann beim Studium der Beckmannschen Umlagerung erzielten Ergebnisse.

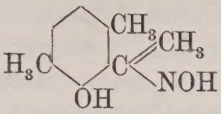
Die völlige Regenerierung des Ketons aus dem Oxim des angeblichen o-Aceto-p-xylenols (3) beim Kochen mit Salzsäure mußte wundernehmen, denn nach einer in den genannten Dissertationen aufgestellten und später veröffentlichten Regel[7]) erleiden die Oxime von Acetophenonen mit benachbarten Methyl- oder Methoxygruppen schon beim Kochen mit Salzsäure in größerem oder geringerem Umfang die Beckmannsche Umlagerung. Da nun aus dem Pseudocumenolacetat bei der Friesschen Verschiebung in überwiegender Menge abnorme Reaktionsprodukte entstanden waren, lag der Schluß nahe, daß ähnliches auch beim Ester des p-Xylenols eingetreten sei und der Körper (4) mithin die angenommene Struktur nicht besitze. In der Tat zeigte der Körper mit dem Acetoprodukt, das aus dem as. m-Xylenol[7]) gewonnen

[6]) Dissertation, Marburg 1921.

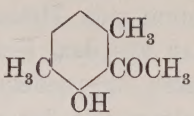
[7]) v. Auwers, Lechner, Bundesmann, B. 58, 36 (1925).

war, weitgehende Übereinstimmung, und ein Vergleich sowohl der freien Oxyketone als auch ihrer Oxime und Semicarbazone ergab die Identität der beiden Ketone.

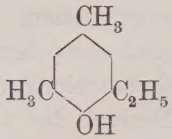
(3)



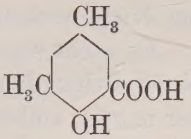
(4)



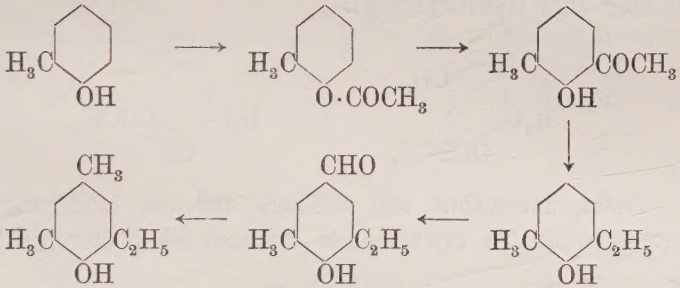
(5)



(6)



(A)



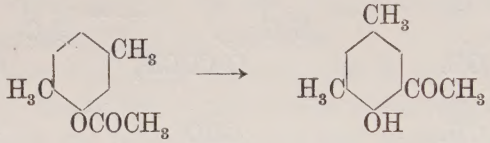
Die Konstitution dieses Körpers wurde nun aufs sorgfältigste ermittelt, denn es stand ja nicht fest, ob nicht auch das m-Xylenol bei der Friesschen Verschiebung die Stellung seiner Methylgruppen verändert hatte. Man baute zu diesem Zweck das 2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenol (5), das mit dem Reduktionsprodukt des o-Aceto-m-xylenols identisch sein mußte, in einwandfreier Weise auf. Näheres über den unter (A) angedeuteten Verlauf der Synthese ist aus dem experimentellen Teil zu ersehen. Dieses Phenol bildete ein Phenylurethan, das bei 113,5° schmolz. Bei der gleichen Temperatur schmolz auch das Urethan des Reduktionsproduktes aus dem Aceto-as.-m-xylenol, und der Mischschmelzpunkt bestätigte die Identität der beiden Verbindungen.

Die Konstitution des fraglichen Ketones stellte man aber auch noch auf andere Weise sicher. Wurde die Acetogruppe

zur Carboxylgruppe oxydiert, so mußte die bekannte 2,4-Dimethyl-1,6-salizylsäure (6) entstehen. Durch Kalischmelze, besser nach einer von G. Wittig im hiesigen Institut aufgefundenen Methode[8]), die über das Chromon führt, erhielt man aus dem Keton eine Säure, welche den für die genannte Säure angegebenen Schmelzpunkt von 179° zeigt. Aus dem Natriumsalz des as. m-Xylenols wurde mit Kohlendioxyd nach dem Kolbeschen Verfahren dieselbe Säure gewonnen.

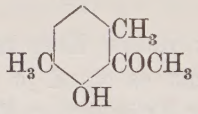
Es steht somit ohne jeden Zweifel fest, daß das p-Xylenol bei der Behandlung seines Acetates mit Aluminiumchlorid völlig oder nahezu vollständig in ein einheitliches Derivat des as. m-Xylenols übergeht (Schema B), wenn die Acetylgruppe in o-Stellung zum Hydroxyl tritt.

(B)



Nicht unerwähnt soll bleiben, daß die Isolierung des normalerweise zu erwartenden Ketones (4) bisher nicht ge-

(4)

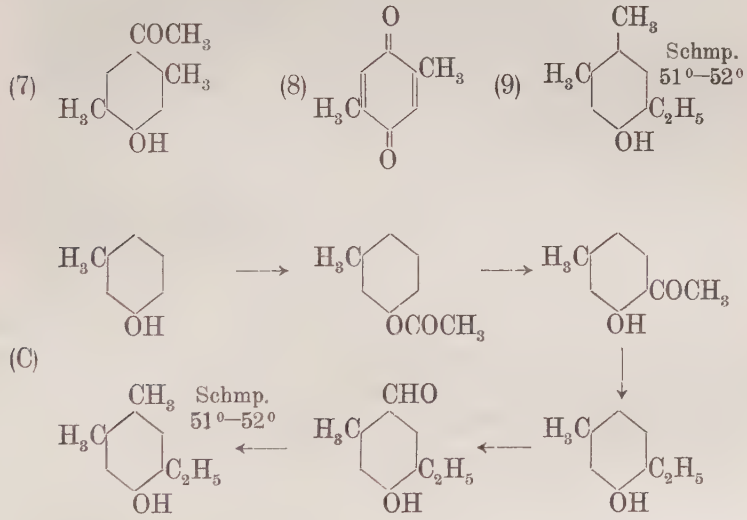


lungen ist. Man versuchte durch Änderung der Temperaturen, der Menge Aluminiumchlorid oder durch Zusatz von Lösungsmitteln (Nitrobenzol) der Reaktion eine andere Richtung zu geben. Auch wurde die Darstellung aus dem Methyläther und und Acetylchlorid nach Friedel-Crafts versucht. Bei letzterer Arbeitsweise entstand ausschließlich der bei 79°—80° schmelzende, ausnahmsweise mit Wasserdampf flüchtige Methyläther des p-Ketons. Die vorher genannten Methoden lieferten die gleichen Produkte wie die gewöhnliche Arbeitsweise oder bewirkten, wie im Falle des Nitrobenzols, vorwiegend Ver-

[8]) B. 57, 88 (1924).

seifung. Auch beim Arbeiten nach Eijkman[9]) wurde je nach den Versuchsbedingungen entweder nur p-Oxyketon gebildet oder das Ausgangsmaterial verseift. Das überwiegende Auftreten von p-Keton steht übrigens im Widerspruch mit Beobachtungen, die S. Skraup[10]) bei m-Kresol gemacht hat. Er erhielt im Gegensatz zum o-Derivat die p-Verbindung nur bei besonderen Maßnahmen.

Bei der Umlagerung des p-Xylenolacetates nach Fries entstand stets in größerer Menge das mit Wasserdampf schwer flüchtige p-Aceto-p-Xylenol (7). Es bestand nun die Möglich-



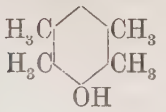
keit, daß auch diese Verbindung nicht die angenommene Konstitution besaß. Der Körper bildet ein Oxim vom Schmelzpunkt 155°—156°. Beim Kochen dieses Oximes mit Salzsäure 1 : 1 bildete sich in kurzer Zeit eine klare Lösung, aus der mit Soda die freie Base vom Schmelzpunkt 240° ausfiel[11]). Das Monobenzoat der Base schmilzt bei 249°. Mit Eisen-

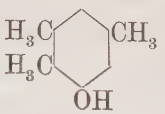
[9]) Ch. Weekblad 1, 455 (1903).
[10]) B. 57, 2033 (1924).
[11]) H. Goldschmidt und Schmid, B. 18, 570 (1885).

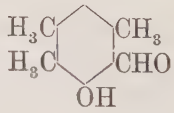
chlorid wird dieses Aminoxylenol leicht zu Phloron (2,5-Dimethylchinon) (8) oxydiert[11]). Der gleiche Körper entstand auch, wenn man p-Xylidin mit Bichromat und Schwefelsäure oxydierte. So wurde erwiesen, daß die Stellung der Methylgruppen im p-Xylenol beim Eintritt der Acetylgruppe in die p-Stellung zum Hydroxyl unverändert bleibt.

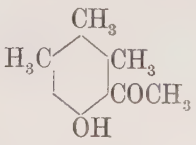
Auch die Konstitution des nach der Tabelle auf S. 1 aus as. o-Xylenol erhaltenen Oxyketons B konnte durch eine einfache Synthese festgestellt werden. Das Reduktionsprodukt dieser Verbindung mußte, wenn seine Konstitution richtig angenommen war, die Formel (9) haben. Diesen Körper erhielt man ausgehend vom m-Kresol nach obenstehendem Schema (C). Das Endprodukt schmolz bei 51°—52° in Übereinstimmung mit dem Reduktionsprodukt (9). Auch der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Die gleiche Übereinstimmung wiesen die bei 113° schmelzenden Phenylurethane auf.

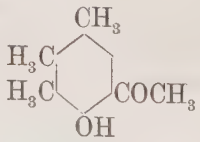
Schwieriger gestaltete sich die Bestimmung der Formel der von Bundesmann aus dem Pseudocumenolacetat erhaltenen Körper. Das von ihm bereits als Durenol (10) nahezu sichergestellte Produkt war ebenfalls durch eine einfache Synthese zugänglich. Aus dem Isopseudocumenol (11) entsteht bei der Gattermannschen Aldehydsynthese in der Hauptsache der p-Oxyaldehyd, nebenher aber auch eine geringe Menge des mit Wasserdampf flüchtigen o-Aldehydes (12), der bei 74° schmilzt. Eine Reduktion nach Clemmensen, die mit etwa 0,15 g dieses Aldehydes ausgeführt wurde, lieferte beim Über-

(10) 

(11) 

(12) 

(13) 

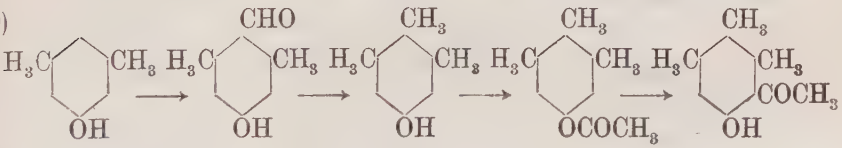
(14) 

[11]) H. Goldschmidt und Schmid, B. 18, 570 (1885).

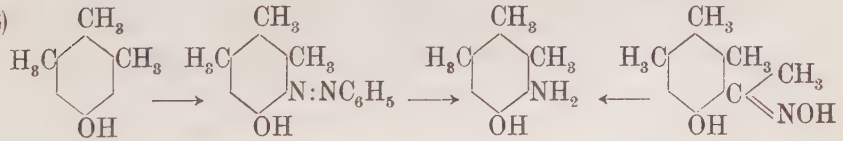
treiben mit Wasserdampf einige Flitterchen Durenol, die, auf Ton abgepreßt, bei 113°—114° (Lit. 117°) schmolzen. Der Mischschmelzpunkt des Präparates mit dem von Bundesmann erhaltenen Körper lag bei 113°—115°. Mit Rücksicht auf die außerordentlich geringe Menge, die zur Verfügung stand, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Jedoch ist durch den Mischschmelzpunkt die Identität und damit der Bundesmannsche Körper als Durenol nachgewiesen.

Das bei 42°—44° schmelzende o-Oxyketon, dessen Formel Bundesmann zu (13) oder (14) annimmt, bereitete bei seiner Aufklärung mehr Schwierigkeiten als erwartet. Formel (13) war nach den schon erwähnten Gesetzmäßigkeiten bei der Beckmannschen Umlagerung unwahrscheinlich, denn das Oxim des Körpers erlitt beim Kochen mit 17—18%iger Salzsäure die Beckmannsche Umlagerung nicht. Bei der Darstellung erwies sich denn auch die Verbindung von der Formel (13) als vom Körper 42° grundverschieden. Die Synthese dieser Verbindung geschah auf üblichem Wege aus s.-Hemellithenol, das nach den Angaben von v. Auwers und Saurwein[12]) gewonnen wurde (Schema D). Daß die an-

(D)



(E)

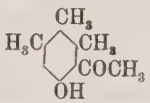


genommene Konstitution die richtige war, ergab sich überraschend, als beim Versuch, die Acetogruppe nach Clemmensen zu reduzieren, das Hemellithenol vom Schmelzpunkt 107° wiedergewonnen wurde. Es war also die Acetogruppe beim Behandeln mit der starken Salzsäure, wie sie beim Reduktions-

[12]) B. 55, 2374 (1922).

versuch zugegen war, aus dem Kern abgespalten worden. Diese Beobachtung führte zu einer schnellen und bequemen Konstitutionsbestimmung bei Oxyketonen, die später erläutert werden soll.

Der Bau des Aceto-s.-hemellithenols ergab sich auch aus der Umlagerung seines Oxims. Die Umwandlung in das Amino-s.-hemellithenol mit Salzsäure 1 : 1 verlief quantitativ. Das gleiche Amin erhielt man durch Reduktion aus dem Benzolazo-s.-hemellithenol[12]), wie die Identität der Dibenzoate (Schmelzpunkt 171°—172°) ergab (Schema E). Dieses Oxyketon von absolut sicherer Konstitution war in allen seinen Eigenschaften vom Körper (42°) verschieden. Eine Gegenüberstellung möge dies erläutern:

	Körper 84°	Körper 42°
Formel		?
Schmelzpunkt	83°—84°	42°—44°
Farbe	farblos	gelb
in Natronlauge	leicht löslich, schwache Gelbfärbung	fast unlöslich, starke Gelbfärbung
Eisenchloridreaktion	dunkelblaugrün	blau
Oxim	Schmp. 143°	Schmp. 160°—161°
Semicarbazon	Schmp. 210°	Schmp. 252°—253°

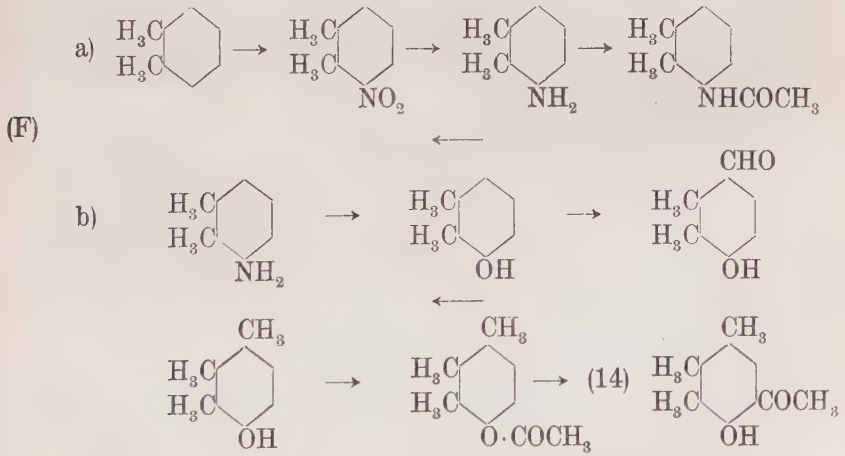
Alle Anzeichen wiesen nun auf die Formel (14), die ja auch auf Grund der Schwierigkeiten, die Hydroxylgruppe in

[12]) B. 55, 2374 (1922).

Reaktion zu bringen, schon von Bundesmann bevorzugt worden war.

Die Tatsache, daß die Acetylgruppe im Falle des obigen bei 83°—84° schmelzenden Körpers leicht zu eliminieren war, sollte einer Verallgemeinerung fähig sein. Klages[13]) hatte mit Hilfe von Säuren, besonders Phosphorsäure, aus fett-aromatischen Ketonen mit mindestens einer o-ständigen Methylgruppe leicht den entsprechenden Kohlenwasserstoff zurückgewonnen. Der Versuch, diesen Abbau auf Oxyketone zu übertragen, hatte Erfolg. Weiter unten soll davon noch kurz die Rede sein.

Als man den Körper (42°) dieser Abbaureaktion unterwarf, entstand ein bisher unbekanntes Trimethylphenol vom Schmelzpunkt 81°. Diese Verbindung konnte nur das v.-Hemellithenol sein, der Körper (42°) also dessen Oxyketon von der Formel (14). Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde sehr verlangsamt durch die Schwierigkeit, das zur Synthese notwendige v.-o-Xylenol rein zu erhalten. Man beschritt dazu den bereits von Noelting und Forel[14]) eingeschlagenen Weg (Fa), doch war es außerordentlich



[13]) B. 32, 155 (1899); s. auch Muhr, B. 28, 3217 (1895).
[14]) B. 18, 2670 (1885).

schwierig, das Nitro-derivat auch nur in annähernder Reinheit zu erzielen. Es enthielt stets große Mengen des 4-Nitro-1,2-xylols, die nicht zu entfernen waren. Nun sollte man nach Angaben von Noelting und Forel sowie von Crossley und Renouf[15]) durch Reduktion des Nitrokörpers zum Amin, Acetylieren und mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol leicht zu reinem Acet-o-xylidin gelangen (Fa). Dies traf jedoch nicht zu. Nur mit großen Schwierigkeiten war auf diesem Wege eine einigermaßen befriedigende Menge des reinen Xylids zu erhalten. Dies stimmt übrigens auch mit einer Mitteilung einer bekannten Fabrik chemischer Präparate überein, die die Herstellung von 3-Nitro-o-xylol oder 1,2,3-Xylidin nach anfänglichen Versuchen mit Hinweis auf diese Schwierigkeit ablehnte.

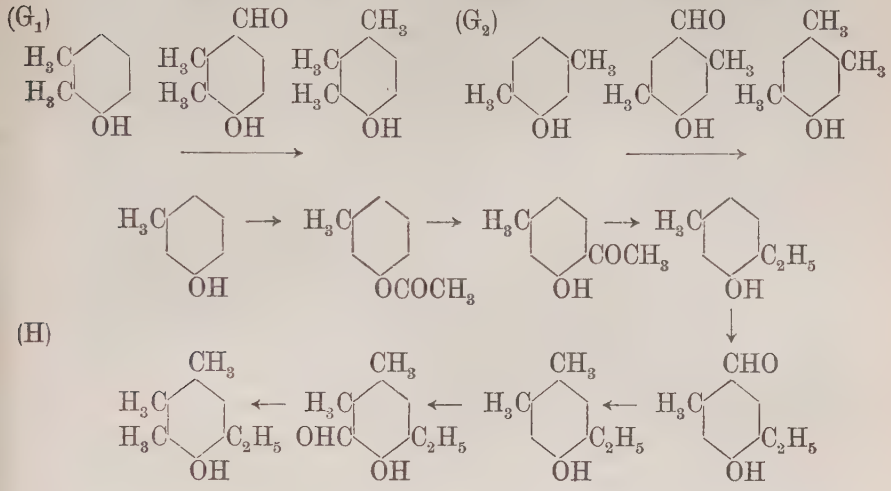
Die Synthese des v.-Hemellithenols und des o-Aceto-v.-hemellithenols wurde nun mit einigen Grammen so hergestellten Xylenols durchgeführt (Schema F). Das so erhaltene Phenol erwies sich als identisch mit dem Abbauprodukt aus dem Körper (42°) und dieser selbst mit dem Endprodukt der Reaktionsfolge F. Damit war die Natur der fraglichen Verbindung endgültig aufgeklärt.

Das Reduktionsprodukt, das Bundesmann aus dem Körper (42°) dargestellt hatte, war also 2,3,4-Trimethyl-6-äthylphenol.

Erwähnt sei, daß man eine Enttäuschung erlebt hatte, als man nach der Vorschrift von Hodgkinson und Limpach[16]) ein Xylidingemisch aus der Technik auf 1,2,3-Base zu verarbeiten suchte, denn an ihrer Stelle erhielt man schließlich die 1,4,6-Base, also p-Xylidin. Da die Vorschrift genau befolgt war und die beiden fraglichen Phenole in Schmelzpunkt und Derivaten weitgehende Ähnlichkeit zeigten, stellte sich der Irrtum erst bei dem Versuch der Synthese heraus. Der nach Gattermann[17]) dargestellte Aldehyd schmolz statt bei 172°

[15]) Soc. 95, 208 (1909).
[16]) Soc. 77, 65 (1900).
[17]) A. 357, 313 (1907).

bei 130° und das Reduktionsprodukt statt bei 81° bei 70°—71° und war, wie sich bald herausstellte, Pseudocumenol. Statt der Synthese (G_1) war also Synthese (G_2) vor sich gegangen.



Es war auch versucht worden, das Reduktionsprodukt des Körpers (42°) synthetisch aufzubauen. Man ging den gleichen Weg, der schon beim Aufbau des Homo-pseudocumenols (Reduktionsprodukt des o-Aceto-as.-o-xylenols) (9) zum Ziele geführt hatte (H). Durch ein unvorhergesehenes Hindernis — das Semicarbazon des Aldehydes der vorletzten Phase ließ sich mit Schwefelsäure nicht wieder in den Aldehyd zurückspalten; eine Beobachtung, die auch beim o-Aldehyd des s.-m-Xylenols gemacht wurde — kam man über die siebente Phase nicht hinaus. Der noch vorhandene Rest des Aldehydes ging durch Platzen des Reaktionsgefäßes beim Schütteln mit Bisulfit in ätherischer Lösung verloren. Eine Wiederholung des Versuches, die sicher zum Ziele geführt hätte, erübrigte sich, da der inzwischen eingeschlagene, oben geschilderte Weg bereits zum Ziele geführt hatte.

Eine kleine Abschweifung vom Thema gestattete man sich bei dem bisher noch unbekannten v.-Hemellithenol vom Schmelzpunkt 81°. Es bestand eine Differenz zwischen den

Schmelzpunktangaben des s.-Hemellithenols, den v. Auwers und Saurwein (l.c.) zu 107°—108° fanden, O. Jacobsen[18]) jedoch, der es aus der Hemellithol-sulfosäure durch Schmelzen mit Kali dargestellt hatte, zu 81°. v. Auwers und Saurwein glaubten den tieferen Schmelzpunkt, den Jacobsen gefunden hatte, auf die schlechte Ausbeute und geringe Reinheit des auf diesem Wege erhaltenen Phenols zurückführen zu müssen. Das Zusammenfallen von Jacobsens Schmelzpunktsangabe mit dem von mir für das v.-Hemellithenol gefundenen Schmelzpunkt ließ jedoch an die Möglichkeit denken, daß das Jacobsensche Phenol nicht die von seinem Entdecker angenommene Konstitution besitze, sondern gleichfalls das v.-Derivat sei. Diese Vermutung lag um so näher, als nach bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten bei der Sulfurierung des Hemellithols eher eine 4-Sulfosäure als das von Jacobsen angenommene 5-Isomere zu erwarten ist.

Um diese Frage zu entscheiden, stellte man aus reinem Hemellithol[19]) durch Auflösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure die Sulfosäure dar. Daß diese Sulfosäure dieselbe war, die Jacobsen gefunden hatte, zeigte der Schmelzpunkt des Sulfamides, der mit Jacobsens Angabe (195°—196°) übereinstimmte. Das Natriumsalz der Sulfosäure lieferte bei der Kalischmelze in geringer Ausbeute ein Phenol, das roh bei 79°, nach einmaligem Kristallisieren aus Benzin konstant bei 81° schmolz. Es gab mit dem aus dem Körper (42°) durch Abbau und mit dem durch Synthese erhaltenen v.-Hemellithenol keine Depression. Das von Jacobsen dargestellte Hemellithenol ist also im Gegensatz zu seiner Annahme als die vicinale Verbindung nachgewiesen.

Dieses Phenol zeigte eine interessante Eigenschaft. Aus seinem o-Oxyketon durch Kochen mit Phosphorsäure dar-

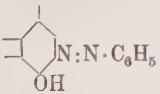
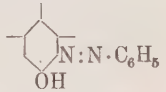
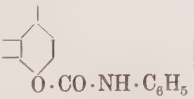
---

[18]) B. 19, 2517 (1886).

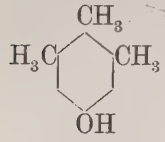
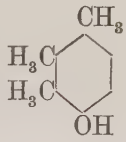
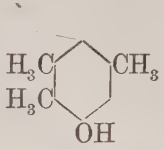
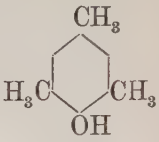
[19]) Auch an dieser Stelle sei Herrn Direktor Dr. Weißgerber von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich der Dank ausgesprochen für das Herrn Geheimrat v. Auwers in gütiger Weise zur Verfügung gestellte reine Hemellithol.

gestellt, enthielt es nach der Destillation mit Wasserdampf stets noch geringe Mengen des Ketons. Zur Reinigung zog man es mehrfach mit Petroläther (30°—50°) aus, worin das Phenol schwer, das Oxyketon dagegen sehr leicht löslich ist. Das so erhaltene vollkommen reine v.-Hemellithenol schmolz bei 67°—68° und wandelte sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim kurzen Erwärmen auf 90°—100° (auf dem Wasserbad) augenblicklich in die bei 81° schmelzende Form um. Auch bei der Destillation des v.-Hemellithenols, das durch die weiter oben beschriebene Synthese erhalten war, resultierte zunächst die niedriger schmelzende Modifikation. Aus Lösungsmitteln dagegen kristallisierte stets die höher schmelzende Form. Es handelt sich offenbar um einen der gelegentlich beobachteten Fälle von Polymorphie.

Eine Gegenüberstellung der beiden Hemellithenole und ihrer Derivate soll ihre Verschiedenheit näher beleuchten.

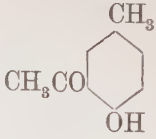
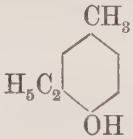
Formel		
Schmelzpunkt	81° (67°—68°)	107°
Siedepunkt	235°—237°	248°—249°
Reaktion mit Eisenchlorid	keine Färbung	keine Färbung
Bromierungsprodukt	Öl	Schmp. 142,5°—143°
Kuppelungsprodukt	Schmp. 110,5°—111° 	Schmp. 126,5°—127° 
Phenylurethan	Schmp. 126° 	—
Acetat	Öl Sd.P. 239°—241°	Schmp. 55°—58°

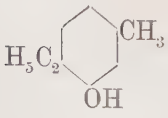
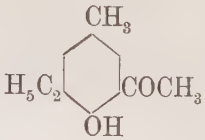
Im weiteren Verlauf der Arbeit prüfte man den Einfluß des Aluminiumchlorids bei der Friesschen Verschiebung auf Trimethylphenole. Außer dem schon besprochenen Pseudocumenolacetat kamen zur Untersuchung die Acetate vom s.-Hemellithenol (15), v.-Hemellithenol (16), Isopseudocumenol (11) und Mesitol (17).

(15) 
(16) 
(11) 
(17) 

Das aus s.-Hemellithenol erhaltene normale Oxyketon wurde oben schon besprochen. Außer diesem entstand ein Nebenprodukt in geringer Menge, auf dessen Identifizierung vorläufig verzichtet wurde. Das Isopseudocumenolacetat gab nach kurzer Behandlung mit Aluminiumchlorid reines o-Aceto-v.-hemellithenol (Körper 42°). Zu demselben Ergebnis gelangte man natürlich beim v.-Hemellithenol selbst. Ganz merkwürdig und unerwartet war die Beobachtung, daß das Mesitolacetat in der Hauptmenge nicht verseift wird, sondern ebenfalls den gleichen Körper (42°) liefert.

Das Material häufte sich so sehr an, daß die Absicht, die gleichen Erscheinungen mit verschiedenen Substituenten (z. B. Äthyl) zu studieren, nur zum geringeren Teil verwirklicht werden konnte. Es wurde jedoch nachgewiesen, daß bei der Umlagerung des Acetates von 5-Methyl-2-äthyl-phenol (20) das 4-Methyl-2-äthyl-6-aceto-phenol (21) entsteht.

(18)  → (19) 

(20)  → (21) 

Die entsprechende Verschiebung war ja auch schon beim 2,5-Dimethyl-phenol erwiesen. Das 5-Methyl-2-äthyl-phenol war in vierter Phase bei der Synthese des 4,5-Dimethyl-2-äthyl-phenols gewonnen worden (C S. 7). Das 4-Methyl-2-äthyl-phenol (19) lieferte natürlich das gleiche Oxyketon (21). Die Konstitution des 4-Methyl-2-äthyl-phenols[20]) wurde bewiesen durch die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem zu seiner Darstellung benötigten Aceto-p-kresol (18), bei der sich das p-Kresol zurückbildete. Ebenso lieferte eine Kalischmelze die bekannte 3-Methyl-6-oxy-benzoesäure vom Schmelzpunkt 151°.

Die Identität der aus den beiden Äthylphenolen dargestellten Oxyketone (21) ergab sich aus dem gleichen Siedepunkt (153° bei 30 mm), dem gleichen Schmelzpunkt der Semicarbazone (238°—239°) und dem der p-Nitrophenylhydrazone (176°). Mischschmelzpunkte lieferten in beiden Fällen keine Depression. Die Spaltung des Ketons mit Phosphorsäure gab das 4-Methyl-2-äthyl-phenol (19) zurück, das man an seinem Phenylurethan (101°) erkannte. Es gab mit dem schon bekannten[20]) aus dem reinen Körper (19) erhaltenen vom gleichen Schmelzpunkt keine Depression.

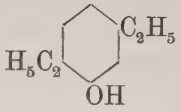
Das Homo-p-xylenol (20) bildete bei der Umlagerung seines Esters auch ein p-Derivat vom Schmelzpunkt 117°—118°. Durch Spaltung mit Phosphorsäure erhielt man das Ausgangsphenol (20) vom Schmelzpunkt 43°—44° zurück. Es war also wie beim p-Xylenol die Stellung der Alkylgruppen bei dieser Reaktion unverändert geblieben.

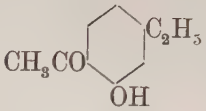
Zum Studium der Reaktion bei weiteren äthylierten Phenolen kam man leider nicht mehr. Einerseits war das Material schwer zugänglich, andrerseits hatten die beschriebenen Versuchsreihen viel Zeit und Arbeit gekostet. Jenes Studium könnte möglicherweise Aufschluß geben sowohl über die Haftfestigkeit verschiedener Alkyle als auch darüber, ob der Platzwechsel der Alkyle bestimmten Substitutionsregeln unterworfen ist oder nicht. Der Versuch, wenigstens das 2,5-Diäthyl-

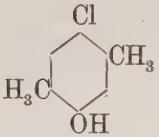
---

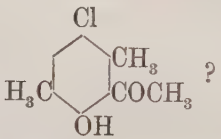
[20]) Hill und Graf, Am. Soc. 37, 1840 (1907).

phenol (22), das Homologe des p-Xylenols zu untersuchen, mußte aufgegeben werden, weil aus dem m-Oxy-acetophenon das für diese Synthese benötigte m-Äthyl-phenol bei der Reduktion nach Clemmensen nur in sehr geringer Ausbeute entstand. So blieb dieser Versuch bei der Darstellung von 5-Äthyl-2-aceto-phenol (23) stehen, das ein schwach gelbes Öl vom Siedepunkt 124° bei 12 mm darstellt.

(22) 

(23) 

(24) 

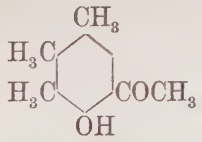
(25) 

Ergebnislos versuchte man den Verlauf der Friesschen Verschiebung beim Acetat des 2,5-Dimethyl-4-chlor-phenols (24) kennen zu lernen. Das Chlorxylenol entstand aus p-Xylenol mittels Sulfurylchlorid in guter Ausbeute. Es zeigte nach dem Umkristallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 73°—74°. Sein Acetylester wurde bei längerem Aufbewahren fest. Die Verschiebung mit Aluminiumchlorid führte, wie sicher erkannt wurde, im Wesentlichen zu zwei etwa in gleicher Menge vorhandenen Ketonen. Schon durch einfaches Behandeln mit Natronlauge ließ sich eine rohe Trennung in ein stärker und ein schwächer saures Produkt verwirklichen. Besser gelang die Trennung über die Semicarbazone. Benetzte man diese mit Alkohol und gab verdünnte Natronlauge zu, so erhielt man eine klare Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser ein bei 244° schmelzendes Semicarbazon ausschied. Beim Ansäuern der Mutterlauge fiel ein solches vom Schmelzpunkt 205° aus. Nach der Analyse stellt das Semicarbazon (244°) das noch chlorhaltige, also unreine Derivat eines chlorfreien Ketons dar. Das Semicarbazon (205°) entsprach nach seiner Analyse dem normalerweise zu erwartenden Dimethyl-chlor-aceto-phenol (25).

Die beiden Semicarbazone ließen beim Mischen keine Depression beobachten. Darauf ist es wohl zurückzuführen, daß das eine von beiden stets größere Anteile des anderen enthielt und umgekehrt. Nicht unmöglich wäre es, daß sich aus dem chlorarmen Körper das gesuchte o-Aceto-p-xylenol (4) (S. 6) nach völliger Reinigung abscheiden ließe, doch wurde auf dahingehende Versuche verzichtet.

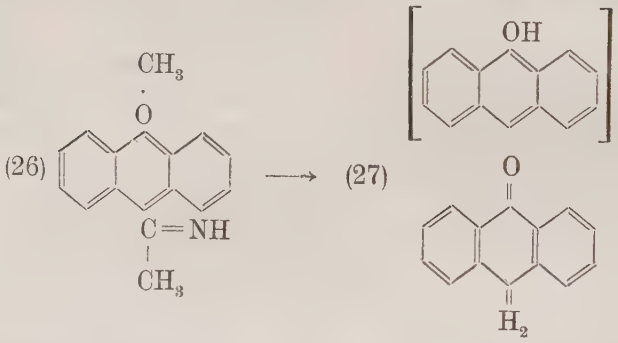
Die Spaltung der Oxyketone mit Phosphorsäure in das zugehörige Phenol und Essigsäure brachte, wie schon mehrfach erwähnt, eine wesentliche Erleichterung der Arbeitsmethoden. Klages a. a. O. sagt mit Recht, daß sich Acetophenon-Derivate im Falle der Oxydierung durch Kalischmelze — die ja im Grunde nur eine Verseifung ist — verhalten wie benzoyliertes Methan und im Falle der Phosphorsäuremethode wie acetyliertes Benzol. Gemeinsam mit Allendorff und Lickroth beobachtete er, daß diese Verseifung nur eintritt, wenn mindestens eine o-Stellung zum Acetyl durch Alkyl ersetzt ist.

Diese Angaben können nun dahin ergänzt werden, daß der elektrochemische Charakter des o-Substituenten offenbar ohne Einfluß ist. Schon die Hydroxylgruppe in o-Stellung zum Acetyl begünstigt die Abspaltung. Allerdings tritt in diesem Falle stets in gewissem Umfang Verharzung ein, die um so reichlicher ist, je weniger Substituenten der Kern im übrigen enthält. So war die Ausbeute an p-Kresol aus seinem o-Acetyl-derivat sehr gering. Das o-Aceto-v.-hemellithenol (14), das ebenfalls keine Methylgruppen in o-Stellung zum

(14)  Körper (42°)

Acetyl aufweist, liefert 60%, d. Th. an v.-Hemellithenol. Zurückzuführen ist die Verharzung wohl auf die dazu neigenden Phosphorsäurerester. Die Natur der abgespalteten Gruppe scheint jedoch von wesentlichem Einfluß zu sein. Acetyl,

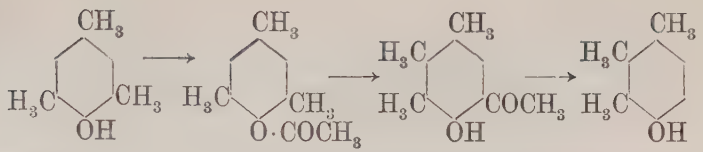
Propionyl usw. verhalten sich nach Klages gleich. Bei Derivaten der o-Methyl-benzoesäure beobachtete er schon mit Salzsäure Abspaltung der Carboxylgruppe. Ähnliches berichtete schon Muhr[21]), der mit Salzsäure aus o-Methyl-γ-ketonsäuren die Bernsteinsäure und den Benzolkohlenwasserstoff erhielt. Endlich sei auch eine Beobachtung von Krollpfeiffer[22]) mitgeteilt, der, als er aus dem Ketimid des Anthranolmethyläthers das Keton durch Verseifen der Imidogruppe mit 2n-Salzsäure erhalten wollte, Verseifung des Methyläthers und zugleich Abspaltung der ganzen Ketimidogruppe feststellte (26, 27). Die Instabilität der Ketogruppe läßt sich bei diesem



Beispiel dadurch erklären, daß die beiden äußeren Ringe des Anthracenkernes ja als o-Substituenten zur Mesostellung aufzufassen sind und einen viel stärkeren Einfluß ausüben können als Methyl- oder Oxygruppen im Benzolkern.

Wie schon Klages seine Methode zur Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen empfohlen hat, so ist sie mit gleichem Recht zur Herstellung von v.-Hemellithenol zu empfehlen. Auf dem Seite 16 angegebenen Wege erhielt ich o-Aceto-v.-Hemellithenol aus Mesitol, und dieses Keton ging mit Phosphorsäure in das v.-Hemellithenol über. Aus 30 g Mesitol entstanden 8 g Hemellithenol (J). Diese Ausbeute ließe sich

[21]) B. 28, 3217 (1895).
[22]) B. 56, 2360 (1923).

(J) 

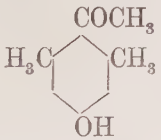
bei näherem Studium der Reaktion sicher noch steigern. Die Friessche Verschiebung bei mehrfach alkylsubstituierten Phenolen in Verbindung mit der Phosphorsäuremethode dürfte übrigens die Möglichkeit bieten, auch weitere auf anderem Wege nicht oder nur schwer zugängliche Phenole in bequemer Weise und mit befriedigender Ausbeute zu synthetisieren.

Zur Ergänzung der Arbeiten M. Lechners und H. Bundesmanns[23]) über die Beckmannsche Umlagerung seien hier in besonderem Zusammenhange noch einige Angaben gemacht, die zur Berichtigung und Ergänzung ihrer Ergebnisse dienen mögen.

Das o-Aceto-p-xylenol (Tabelle S. 1, A) ist zu streichen, da Bundesmann ja das Aceto-m-xylenol in Händen hatte. Auch die angeblichen Ausnahmen von der damals aufgestellten Regel über die Umlagerungsfähigkeit von Oximen unter den angegebenen Bedingungen fallen weg.

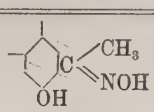
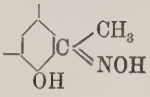
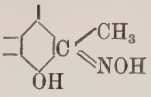
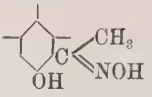
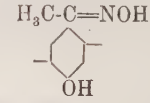
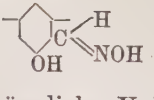
Umstehende Tabelle zeigt, daß nur solche Ketoxime beim Kochen mit Salzsäure Amin bilden, die in o-Stellung ein Alkyl haben. Das Aldoxim (f) bildet kein Amin trotz benachbarter Methylgruppe.

Im Rahmen der Arbeit versuchte man mehrfach, einfachere Darstellungsweisen für einige Körper auszuarbeiten. Nach Hoesch[24]) sollte versucht werden, das nach der Friesschen Methode nicht erhältliche[25]) p-Aceto-s.-m-xylenol (28)

(28) 

[23]) siehe auch v. Auwers und Mitarbeiter; B. 58, 36 (1925).
[24]) B. 48, 1122 (1915).
[25]) v. Auwers und Borsche B. 48, 90 und 1698 (1915).

darzustellen. Aber sowohl nach der angegebenen Arbeitsweise, als auch, wenn man das Chlorzink durch Aluminiumchlorid ersetzte und in Benzollösung arbeitete, erhielt man

	Oxim	Verhalten gegen Salzsäure 1 : 1
a)		kein Amin
b)		kein Amin
c)		kein Amin
d)		Amin
e)		Amin
f)		kein Amin

das ursprüngliche Xylenol zurück. Die Reaktion beschreibt Hoesch bei mehrwertigen Phenolen. Da über den Erfolg dieser Methode bei einwertigen Phenolen Angaben nicht existieren, ist es möglich, daß am Benzolring nur mehrwertige Phenole der genannten Synthese zugänglich sind. Krollpfeifer (a. a. O.) hatte allerdings sein Ketimid aus dem Anthranolmethyläther erhalten. Das spricht dafür, daß auch in diesem Falle die Verhältnisse beim Anthracenring von denen beim Benzolring verschieden sind.

Es war auch erwogen worden, zur Synthese von Oxyaldehyden die Formylester der Phenole nach Fries zu verschieben. Es fiele dadurch das gefährliche Arbeiten mit wasserfreier

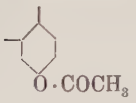
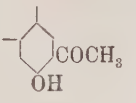
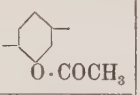
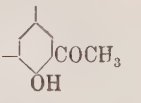
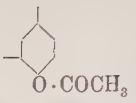
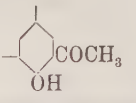
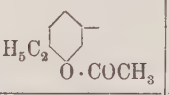
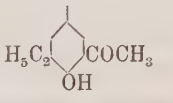
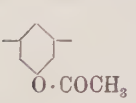
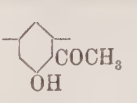
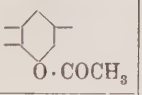
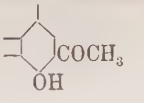
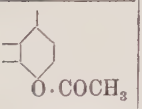
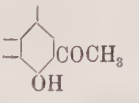
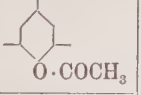
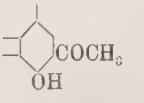
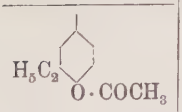
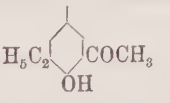
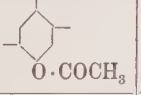
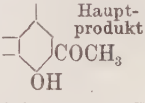
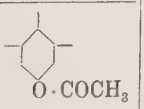
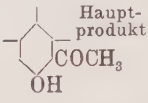
Blausäure nach Gattermann fort. Diese Versuche scheiterten jedoch bisher an der Schwierigkeit, solche Formiate zu isolieren.

Durch das Ergebnis der zahlreichen Verschiebungen war der Nachweis erbracht, daß

1. bei dieser Reaktion die Methylgruppen unter Umständen mit Leichtigkeit ihren Platz wechseln und

2. daß in den entstehenden Oxyketonen von den Methylgruppen mit großer Regelmäßigkeit eine bestimmte Stellung aufgesucht wird.

Eine Übersicht über die hier herrschenden Verhältnisse bringt untenstehende Zusammenstellung. Bei den Estern der ersten Gruppe verläuft die Friessche Verschiebung in normaler Weise, bei denen der zweiten findet daneben noch eine Wanderung von Methyl statt.

Ester	Oxyketon	Ester	Oxyketon
			
			
			
			
			 Hauptprodukt
	 Hauptprodukt		

Man ersieht aus dieser Tabelle zunächst, daß die Darstellung von Oxyketonen nach Fries allgemeiner Anwendung fähig ist. Ist nur eine Methylgruppe im Kern vorhanden, so treten bei freier p-Stellung o- und p-Derivat nebeneinander auf[26]). Aber schon m-ständiges Methyl kann die Ausbeute an p-Oxyketon stark vermindern. So erhielt M. Lechner aus 50 g Metakresol nur 2 g p-Acetò-m-kresol. Seltsamerweise steigt die Ausbeute an p-Produkt beim p-Xylenol, das in seinem Bau an das m-Kresol erinnert. Bundesmann erhielt hier 80 % der p-Verbindung. Die Ausbeute an p-Produkt verschwindet dagegen vollkommen bei doppeltbesetzter m-Stellung. v. Auwers und Borsche stellten dies beim s.-m-Xylenol fest. Ebenso lieferte das dem s.-m-Xylenol analog gebaute Isopseudocumenol nicht die p-Aceto-Verbindung. Ganz streng sind alle diese Angaben nicht zu nehmen, weil das Verhältnis von o- und p-Verbindung im Reaktionsprodukt stark von der Arbeitsweise abhängig ist. Um eine grössere Ausbeute an p-Keton zu erzielen, genügt es, den Ester unter Eiskühlung mit dem Aluminiumchlorid zu vermischen und dann ganz langsam auf die Reaktionstemperatur von 100° zu bringen. Die Temperatur darf 120° nicht übersteigen.

o-Aceto-phenole bilden sich dagegen in größerer Menge, wenn das Reaktionsgemisch gleich nach dem Vermischen, das ebenfalls unter Kühlung erfolgt, in ein schon vorher auf die Temperatur von 130°—140 erhitztes Ölbad gebracht wird[27]). Die weitere Aufarbeitung geschah dann in üblicher Weise. Festgestellt wurden diese Einflüsse der Reaktionstemperatur bei den Acetaten von Phenol, o- und m-Kresol sowie p-Xylenol. Es ist daher anzunehmen, daß diesem Verhalten eine Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt.

---

[26]) p-Oxyketone sind in der Tabelle nicht aufgeführt, da bei ihrer Bildung in den beobachteten Fällen die Stellung der Alkylgruppen unverändert blieb.

[27]) Diese Beobachtungen wurden im Falle des Aceto-o-kresols von G. Wittig im hiesigen Institut bestätigt.

Aber schon aus dem p-Xylenol-acetat entsteht nicht das normale o-Derivat, sondern eine Methylgruppe hat ihren Platz gewechselt und ist zur zweiten Methylgruppe in m-Stellung getreten. In gleicher Weise wandert die Methylgruppe des gleich gebauten 5-Methyl-2-äthyl-phenols.

Die verhältnismäßig große Menge an Nebenprodukten bei der Friesschen Verschiebung des Pseudocumenolacetates ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das Pseudocumenol selbst einen symmetrischen Bau hat und daß erst nach Überwindung gewisser Schwierigkeiten die Methylgruppen wandern können.

Das Auftreten geringer Mengen Durenol und o-Aceto-as.-o-xylenol kommt auch für die Theorie des Vorgangs nicht so sehr in Betracht, da sich Nebenprodukte bei derartigen Reaktionen stets bilden. Aus der Tabelle erweist sich weiter, daß der m-Stellung zweier und der v-Stellung dreier Alkyle in dieser Klasse von Verbindungen eine besondere Stabilität zukommt. Stehen in einem Derivat mit zwei Methylgruppen diese schon in der m-Stellung und in einem solchen mit dreien diese schon in der v-Stellung zueinander, so wandert bei der Friesschen Verschiebung nur die Acetylgruppe in den Kern. Ist das nicht der Fall, so tritt außer dieser Reaktion eine Verschiebung der Methylgruppen in m-Stellung zueinander (bei zwei Substituenten) oder in die v-Stellung (bei drei Substituenten) ein.

Im Gegensatz zu den bei der Behandlung von Benzolhomologen mit Aluminiumchlorid gemachten Beobachtungen entstehen bei dieser Verschiebuug der Methylgruppen in Oxyketonen gewöhnlich einheitliche, wohldefinierte Produkte. Daß die m-Stellung bei solchen Reaktionen bevorzugt wird, zeigt schon die Synthese des s.-m-Diäthylphenoles nach Jannasch und Rathje[28]) aus Äther, Phenol und Aluminiumchlorid. Auch legten v. Auwers und Borsche die besondere Ausnahmestellung des s.-m-Xylenols dar. Die Stabilität dieses letzteren

[28]) B. 32, 2392 (1899).

Systems erweist sich schon dadurch, daß bei Besetzung der o-Stellung durch Acetyl die Methylgruppe ihren Platz nicht verläßt, wie es das an der gleichen Stelle stehende Methyl des p-Xylenols tut. Da das p-Xylenol seine Methylgruppe bei der o-Acylierung ebenfalls in m-Stellung zur zweiten Methylgruppe umstellt, ist die Bevorzugung der m-Stellung bei zwei vorhandenen Alkylgruppen hinreichend erkennbar.

Aus den Erfahrungen bei dreifach methylierten Phenolestern bezw. Phenolketonen geht nun klar hervor, daß hier der v-Stellung der Alkylgruppen bevorzugte Stabilität innewohnt Sind die Methylgruppen vor der Verschiebung schon in v-Stellung vorhanden, wie in den beiden Hemellithenolen, so tritt im wesentlichen keine Methylverschiebung auf. Ist das aber nicht der Fall, so müssen die Methylgruppen die v-Stellung erst aufsuchen. In diesem Falle tritt stets die anscheinend bevorzugtere der beiden Formen, das o-Aceto-v.-hemellithenol auf (Körper 42°). Man könnte das so auffassen, daß die Acetylgruppe als negativer Substituent den einmal gelockerten Substituenten in m-Stellung zu sich dirigiert. Darauf ist es dann wohl auch zurückzuführen, daß das s.-Hemellithenol nicht vollständig in sein o-Acetoderivat übergeht, sondern, wenn auch in geringem Maße, ein Nebenprodukt bildet.

Nun erklärt sich, warum das Mesitol trotz der gleichmäßigen Anordnung der Alkyle in das o-Aceto-v.-hemellithenol (Körper 42°) übergeht, denn die Methyle sind in ihrer Symmetrie gestört und suchen die v.-Stellung auf.

Eine Erklärung für den hierbei waltenden chemischen Vorgang ist schwierig. Es handelt sich um zwei verschiedene Reaktionen:

1. Übertritt des Acyls aus der Seitenkette in den Kern;
2. Wanderung von Methylgruppen in begünstigtere Stellung.

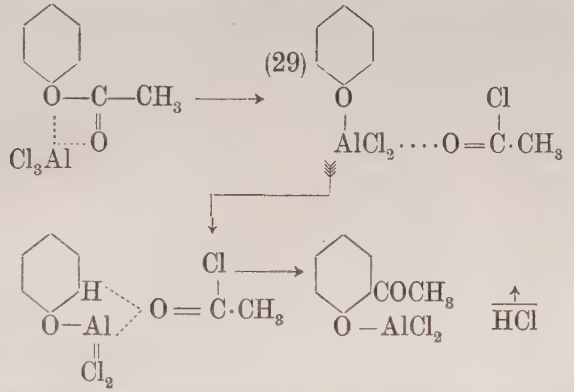
In Anlehnung an die — auch jetzt noch gültige[29]) — Auffassung, die Friedel und Crafts[30]) und ihre Zeitgenossen

[29]) siehe Schroeter B. 57, 1991 (1924).
[30]) C. r. 100, 696 (1885).

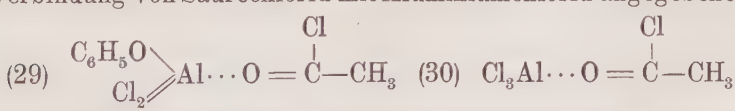
in bezug auf die bei der Friedel-Craftsschen Synthese waltenden Vorgänge vertraten, läßt sich auch hier eine Hypothese aufstellen.

Die Verschiebung des Säurerestes bei den Phenolestern ging stets mit einem großen Überschuß an Aluminiumchlorid vor sich, so daß außer zur Übertragung der Acetylgruppe in den Kern noch eine Menge für andere Zwecke verfügbar war.

(K)



Im abgebildeten Beispiel seien, da zunächst nur der Übertritt der Acetylgruppe in den Kern in Frage kommt, die Methylgruppen weggelassen. Der Phenolester wird nach dieser Auffassung mit dem Aluminiumchlorid zunächst eine lockere additive Molekülverbindung (Schema K) bilden, die sich dann in die Doppelverbindung aus dem Salz des Phenols und Acetylchlorid umwandelt. Es ist diese Formel (29) ein Analogon zu den von Perrier sowie von Böeseken[31]) isolierten Doppelverbindungen von Aluminiumchlorid mit Säurechloriden und zu der von P. Pfeiffer[32]) entwickelten Anschauung. Ein Vergleich mit der von den genannten Forschern für die Doppelverbindung von Säurechlorid mit Aluminiumchlorid angegebenen



Formel (30) zeigt die Analogie. Es braucht, um zu obiger Formel

[31]) C. 1900, I, 756; C. 1901, I, 1203.

[32]) Org. Molekülverb. Enke, Stuttgart S. 248.

zu gelangen, in dieser nur ein Chlor des Aluminiumchlorids durch den Rest des betr. Phenols ersetzt zu werden. Eine normale Friedel-Craftssche Synthese tritt dann insofern nicht ein, als die Substitution, die sonst an einem neu hinzutretenden Molekül stattfindet, bei dieser Reaktion intramolekular verläuft (K). Die freiwerdende Salzsäure entweicht nun, da das Aluminiumchloridphenolat recht beständig ist. Entgegen der Auffassung von Siegfried Skraup[33]), der die Eijkmanschen Versuche mit Chlorzink[34]) nacharbeitete und theoretisch erörterte, ist es nach der oben entwickelten Anschauung leicht zu erklären, daß es ihm nicht gelang, durch Einleiten von Wasserstoff Acetylchlorid aus dem System zu vertreiben (a. a. O. S. 2034 Anm. 4). Daß er durch Zusatz eines anderen hochsiedenden Säurechlorides „in geringer Menge" ein sich von diesem herleitendes Derivat und daneben Acetylchlorid nachwies, ist durch massenchemische Umsetzungen leicht erklärt. Wäre seine Auffassung des extramolekularen Ablaufs der Reaktion richtig, so müsste in diesem Falle, in dem er das bei 225° siedende m-Chlor-benzoylchlorid zusetzte, quantitativer Umtausch gegen das Acetylchlorid erfolgt sein. Gerade diese Beobachtungen Skraups stützen so die hier entwickelte Hypothese, daß es sich beim Übertritt der Acetylgruppe in den Kern um eine intramolekulare Reaktion handelt.

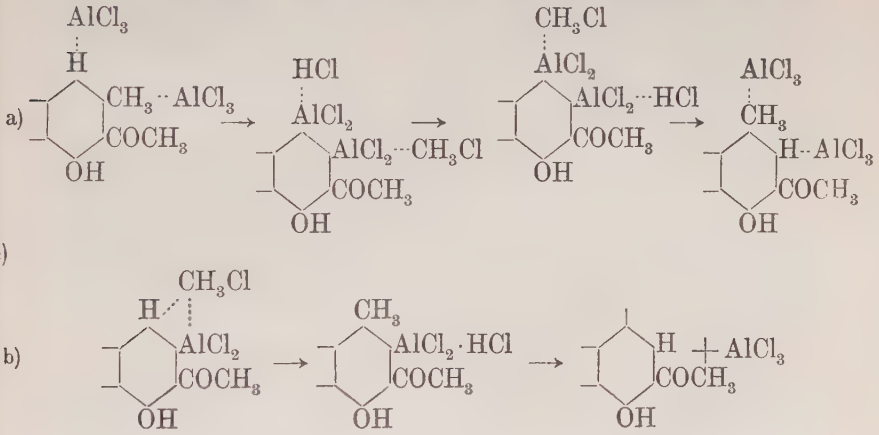
Bei vereinzelten Versuchen, die Friessche Verschiebung in hochsiedenden Lösungsmitteln vorzunehmen, wurde der Ester neben ganz geringen Spuren von Oxyketon und der üblichen Verharzung stets völlig verseift. Es ist dies dann wohl darauf zurückzuführen, daß im Lösungsmittel die Molekülverbindungen entweder unbeständig sind oder mit ersterem Additionsverbindungen, die die Reaktion verhindern, bilden. Die Friessche Verschiebung ist also auch nach diesen Ergebnissen eine von der Friedel-Craftsschen vollkommen verschiedene Reaktion. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, daß bei letzterer, wo die mit dem Säurechlorid zu kondensierenden

[33]) B. 57, 2033 (1924).

[34]) Ch. Weekblad 1, 455 (1903/4).

Moleküle in dem Lösungsmittel freie Beweglichkeit haben, vorwiegend in p-Stellung kondensieren, bei ersterer dagegen stets in erheblicher Menge die o-Stellung besetzt wird. Nimmt man daher für die Friessche Verschiebung im Gegensatz zur Friedel-Craftsschen Synthese eine intramolekulare Umwandlung an, so ist ihr Ablauf mit dieser Annahme genügend erklärt. Hat man bei der Umwandlung des Phenolesters in das Phenolketon entsprechend den obigen Formeln (Schema K) Seite 27 vorwiegend den Übergang von Nebenvalenzen in Hauptvalenzen anzunehmen, so kann bei der Platzänderung der Methylgruppen eine andere Auffassung vertreten werden.

(L)



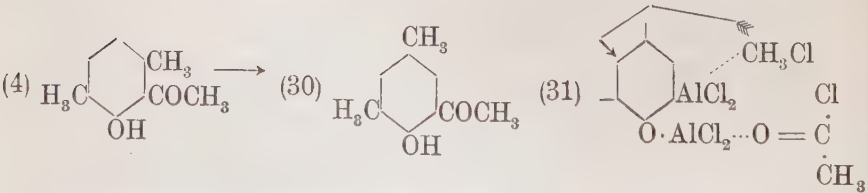
Auch hier hätte man zunächst Doppelverbindungen der gleichen Art erhalten[35]) (Schema L), die sich in die nächststabilere Molekülverbindung aus Metallorganon und Halogenalkyl (bezw. HCl) umlagern würden[36]).

[35]) Anm. zu den Formelbildern: Als Beispiel sei das Isopseudocumenol gewählt. Um die Darstellung übersichtlicher zu gestalten, ist das Oxyketon in diesen Formeln als schon gebildet angenommen und die im vorigen Abschnitt besprochene Addition von Aluminiumchlorid an die Oxygruppe und den Acetylrest unberücksichtigt gelassen.

[36]) Daß es Böeseken (C. 1903, II, 202) nicht gelungen ist, solche Produkte zu isolieren, spricht nicht dagegen. In den stark viskosen, manchmal glasharten Schmelzen dürften solche Systeme sehr wohl beständig sein.

Ob der Substituent an jedem Kohlenstoffatom des Ringes auf diese Weise gelockert wird, oder ob nur die Kohlenstoffatome mit Substituenten nicht bevorzugter Stellung die metallorganische Verbindung bilden, geht natürlich über den Rahmen dieser Erklärungsversuche hinaus. Ich möchte zu letzterer Auffassung neigen. Nun ist leicht abzusehen, daß Chlormethyl und Chlorwasserstoff, die ja infolge der nur lockeren Nebenvalenzbindung verhältnismäßig beweglich sind, ihren Platz wechseln, in die „stabile“ Lage übergehen (Schema La). Dort können sie ihren Platz gegen den Aluminiumchloridrest wieder austauschen. Es wäre auch der Fall denkbar, daß nur die wandernde Methylgruppe mit Aluminiumchlorid reagiert und durch Nebenvalenzkräfte an ihren neuen Platz herübergeholt wird. Die freiwerdende Salzsäure würde das Aluminium dann wieder als Aluminiumchlorid abspalten, und dies könnte dann von neuem in Reaktion treten (Lb). Diese Anschauung wäre der bei dem Eintritt der Acetylgruppe in den Kern entwickelten ähnlich. Es muß dann die Umlagerungs*geschwindigkeit* proportional dem Überschuß an Aluminiumchlorid sein, eine Auffassung, die auch dem beobachteten Verlauf der Reaktion nicht widerspricht.

Die beiden Vorgänge, das Umlagern des Phenolesters in das Oxyketon und die Verschiebung der Methylgruppen, verlaufen unabhängig voneinander, und zwar gleichzeitig oder auch nacheinander. Beobachtet kann natürlich immer nur das Endprodukt der Reaktion werden. So ist auch anzunehmen, daß das bisher unbekannte Oxyketon, das o-Aceto-p-xylenol (4) mit wenig Aluminiumchlorid in das o-Aceto-as.-



m-xylenol (30) übergehen wird, wie es ja am Ester des p-Xylenols bei der Friesschen Verschiebung beobachtet wird.

Bei der Umwandlung des Mesitolacetates könnte man annehmen, daß der Eintritt des Acetyls aus der Aluminiumphenolat-Acetylchlorid-Doppelverbindung in den Kern erst dann erfolgt, wenn die dort stehende Methylgruppe das zu ihr p-ständige Wasserstoffatom substituiert hat (31). Ob überhaupt dieser Platzwechsel nach bestimmten Substitutionsregelmäßigkeiten erfolgt (z. B. nur in o- und p-Stellung), oder ob jede beliebige Stellung eingenommen werden kann, läßt sich erst dann entscheiden, wenn die Vorgänge an Phenolen mit verschiedenartigen Alkylgruppen studiert sind. Auch wäre zu prüfen, ob das Aufsuchen der begünstigten Stellung der Substituenten von bestimmten im Kern vorhandenen Substituenten abhängt. Es scheint so (z. B. beim Mesitolacetat), als ob die Hydroxylgruppe allein schon diesen Einfluß ausüben könnte; so kann man auch eine Angabe von Friedel und Crafts[37]) event. deuten, die besagt, daß Verbindungen mit Hydroxyl- bezw. Alkoxylgruppen mit Aluminiumchlorid sich verändern (Undergo decomposition).

Daß die schon im Beginn der Arbeit erwähnten[38]) Ab- und Aufbaureaktionen hier in weit geringerem Maße auftreten hängt von zwei Faktoren ab:

Erstens arbeiteten genannte Forscher mit katalytischen (geringen) Mengen von Aluminiumchlorid, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit wird sehr gering sein, und es können neben neuen die schon veränderten Moleküle von dem stets regeneriertem Aluminiumchlorid von neuem angegriffen werden. Und zweitens haben ja bei dieser im wesentlichen intramolekular verlaufenden Reaktion die vorhandenen bezw. neu eintretenden Substituenten (in diesem Falle OH und $COCH_3$) das Bestreben, sich ein „stabiles System“ von Alkylen gegenüberzustellen.

---

[37]) Soc. 41, 115 (1882).

[38]) u. a. Friedel und Crafts l. c.; O. Jacobsen B. 18, 338 (1885); Anschütz und Mitarbeiter B. 17, 2816 (1884), B. 18, 657 (1885), A. 235, 150ff.; Schroeter B. 57, 1990 (1924).

Es ist natürlich unmöglich, bei so verwickelten Verhältnissen rein theoretisch eine befriedigende Erklärung zu finden. So ist zunächst abzuwarten, ob die Erfahrungen bei der Fortführung solcher Untersuchungen obige Auffassung bestätigen oder wahrscheinlicher machen. Erst dann verliert diese den Charakter der Hypothese und kann gegebenenfalls zur Erklärung anderer Vorgänge herangezogen werden.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Bildungsweisen.

A. Acetylester.

Zur Darstellung der Phenolacetate brachte man das betreffende Phenol in einen nicht zu großen, möglichst kurzhalsigen Kolben und ließ durch den aufgesetzten Kühler $1^1/_{10} - 1^1/_4$ Mol Acetylchlorid zulaufen. Die Schnelligkeit dieser Operation richtete sich nach der Heftigkeit der Reaktion. Sobald die Salzsäureentwicklung nachließ, erhitzte man bis zur Beendigung auf einem siedenden Wasserbad. Der Überschuß an Acetylchlorid konnte hier schon durch Abstellen der Kühlung entweichen. Nun setzte man auf den Kolben einen Destillieraufsatz mit tiefem Ansatzrohr und destillierte den Ester ab. Die so erhaltenen Verbindungen waren stets rein, und die Ausbeute ließ nichts zu wünschen übrig.

B. Oxyketone.

1. Die Friessche Verschiebung[39]) der Phenolacetate führt man zweckmäßig bei einer Temperatur von 130°—140° durch. Den eisgekühlten Ester läßt man zur anderthalbfachen Menge sorgfältig gepulverten Aluminiumchlorides, das sich in einem mit Eis gekühlten, geräumigen Jenaer Rundkolben befindet, so langsam zutropfen oder zufließen, daß eine sichtbare Reaktion möglichst vermieden wird. (Bei heftig reagierenden Estern empfiehlt sich manchmal das Eintragen des Aluminiumchlorides in den gekühlten Ester.) Das Auftreten von Doppelverbindungen erkennt man daran, daß das Reaktionsgemisch eine klare, häufig stark viskose, manchmal glasharte Konsistenz annimmt. Den Kolben versieht man dann mit einem Steigrohr

[39]) vgl. B. 41, 4273 (1908).

und abwärts gebogenen Chlorcalciumrohr und setzt ihn in ein auf 130°—140° angeheiztes Ölbad. Augenblicklich beginnt eine heftige Salzsäureentwicklung, die nach $^1/_2$—8 Stunden beendet ist. Man überzeugt sich dann an einer herausgenommenen Probe von der vollkommenen Alkalilöslichkeit des Produkts. Um das Loslösen des Inhaltes von den Wänden und sein Sprödewerden zu erzielen, kühlt man den Kolben recht schroff ab und zerkleinert die Schmelze mit einem harten Gegenstand. Meist zersetzt sich das Produkt lebhaft mit Eis und Salzsäure, wozu man es zweckmäßig in einer Reibschale pulverisiert. Verläuft die Zersetzung träge, so hilft man durch gelindes Erwärmen nach. Um eine Trennung von o- und p-Verbindung zu erzielen, oder auch um die o-Verbindung von nebenher gebildetem Harz zu befreien, behandelt man die zersetzte Masse mit Wasserdampf, der die o-Oxyketone leicht, die p-Oxyketone dagegen schwer oder gar nicht mitreißt. Um die o-Oxyketone von etwa durch Verseifung des Esters entstandenem Phenol zu trennen, verwandelt man sie in die häufig sehr schwer löslichen Natriumsalze, die man hinterher mit Säure wieder zersetzt, oder man stellt die Semicarbazone her, aus denen die Ketone ebenfalls leicht wiederzugewinnen sind.

2. Wo nichts Besonderes angegeben ist, wandte man obiges Verfahren an; bevorzugte man jedoch die Bildung von p-Keton, so ließ man das Gemisch von Ester und Aluminiumchlorid eine Weile (auch über Nacht) bei Zimmertemperatur stehen und begann dann so langsam zu erhitzen, daß in etwa 1—2 Stunden die Temperatur von 100° erreicht wurde. Darauf hielt man die Temperatur bis zur Beendigung der Reaktion auf 100° bis 120°. Die weitere Aufarbeitung unterschied sich nicht von der oben angegebenen. Nach der Wasserdampfdestillation filtrierte man den heißen Kolbenrückstand, worauf das p-Oxyketon beim Erkalten auskristallisierte. Häufig war es nötig, den harzigen Rückstand mehrfach mit Wasser auszukochen.

Die Ausbeute bei der Friesschen Verschiebung ist stets gut.

C. Oxyaldehyde.

Oxyaldehyde lassen sich in bester Ausbeute nach der von Gattermann[40]) ausgearbeiteten Methode gewinnen. Die angewandten Mengenverhältnisse entsprachen stets den Gattermannschen Vorschriften. War das Ende der Reaktion schwer zu erkennen, dann ließ man die Reaktion stets 6—9 Stunden im Gange. Das Reaktionsgemisch goß man auf Eis und Salzsäure und trennte durch eine Wasserdampfdestillation die flüchtige o-Verbindung von dem p-Oxyaldehyd. Die Isolierung des Letzteren geschieht ebenso, wie für p-Oxyketone angegeben wurde. War der o-Oxyaldehyd durch Eindampfen in alkalischer Lösung, Ansäuern und übliches Aufnehmen in Äther usw. nicht rein zu erhalten, so löste man ihn in Bisulfit und entfernte die Beimengungen durch Äther. Beim Ansäuern fiel der o-Aldehyd so rein aus, daß durch Destillation unter vermindertem Druck oder durch Umkristallisieren vollkommene Reinheit erzielt wurde.

D. Reduktion der Oxyaldehyde und Oxyketone nach Clemmensen.

Das von Clemmensen[41]) angegebene Verfahren lieferte in den meisten Fällen sehr gute Ausbeuten. Die Arbeitsweise war folgende: Möglichst voluminöses Zink bedeckte man in einem geräumigen Jenaer Kolben einige Stunden mit einer 5%igen Sublimatlösung. Man goß diese darauf ab und setzte, ohne das Zink auszuwaschen, das zu reduzierende Keton (oder den Aldehyd) sowie Salzsäure zu. Man nahm etwa 5mal soviel Zink wie Substanz und die 20fache Menge Salzsäure. Zur Reduktion von Ketonen verwandte man zweckmäßig eine etwa 12—13%ige Salzsäure, zur Reduktion von Aldehyden verdünnte man konzentrierte Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser. Zum Ersatz der verbrauchten Säure gab man öfters konzentrierte Salzsäure durch den Kühler hinzu. Bei Aldehyden

[40]) A. 357, 313 (1907).
[41]) B. 46, 1837 (1913).

stieg meist die Ausbeute, wenn man den Ansatz vor dem Erhitzen mehrere Stunden oder über Nacht stehen ließ und anschließend so lange erhitzte, bis eine weitere Aufhellung des in der Salzsäure schwimmenden Öles nicht mehr beobachtet wurde. Das Erhitzen dauerte manchmal 15—16 Stunden. Die Ausbeute an Phenol aus Aldehyden belief sich häufig auf 70—80 % der Theorie, aus Ketonen war sie meist noch besser. Das Erhitzen geschah zweckmäßig mit einer so großen Flamme, daß der ganze Kolbeninhalt durch die heftige Wasserstoffentwicklung kräftig durcheinander gewirbelt wurde.

E. Oxime.

Oxime stellte man nach der von Auwers[42]) angegebenen Methode dar. Man versetzte die wegen ihrer geringen Alkalilöslichkeit in Alkohol gelösten Ketone oder Aldehyde mit einer Lösung von $1^1/_4$—$2^1/_2$ Mol Hydroxylamin (als Sulfat oder Chlorid) in 4—6 Mol Ätznatron in konzentrierter wäßriger Lösung. Nun ließ man mehrere Tage entweder bei Zimmertemperatur oder unter ganz gelindem Erwärmen stehen. Die Beendigung der Oximierung war zu erkennen am konstanten Schmelzpunkt zweier in größeren Zeitabständen durch Ausspritzen mit verdünnter Essigsäure gewonnenen Proben. War dies der Fall, so neutralisierte man die ganze Menge mit verdünnter Essigsäure und filtrierte das ausgeschiedene Oxim ab.

Die Umlagerungsfähigkeit dieser Verbindungen wurde mit 17—18 %iger Salzsäure in der von Auwers und seinen Mitarbeitern[43]) angegebenen Weise geprüft.

F. Semicarbazone

entstanden leicht, wenn man zur konzentrierten alkoholischen Lösung des Ketons $1^1/_4$—$1^1/_2$ Mol Semicarbazidchlorhydrat und die äquimolekulare Menge Natriumacetat in konzentriert wässeriger Lösung zusetzte und nun nach Bedarf kürzere

[42]) B. 22, 606 (1889).
[43]) B. 58, 36 (1925).

Zeit oder mehrere Tage auf etwa 40° erwärmte. Die gebildeten Semicarbazone waren meist von hervorragender Reinheit. Die Rückgewinnung der Ketone geschah durch Erwärmen mit 30 %iger Schwefelsäure.

G. Phenylurethane.

Zur Identifizierung von Phenolen stellte man häufig Phenylurethane dar. Zu ihrer Bildung gab man in die absolut ätherische Lösung des Phenols 1—1¼ Mol Phenylisocyanat und ein kleines Flitterchen Natriummetall. Erhitzte man nun unter Rückfluß, so schieden sich entweder reichliche Mengen des in Äther schwer löslichen Phenylurethanes aus, die abfiltriert und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert wurden, oder man gewann das in Äther lösliche Urethan durch Eindunsten der Lösung.

H. Benzoylverbindungen

von Aminen, Phenolen oder Aminophenolen entstanden nach der bekannten Schotten-Baumannschen Reaktion in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid. Die Monobenzoate von Aminophenolen erhielt man durch Lösen oder Aufschlämmen der zunächst gebildeten Dibenzoate in Alkohol, Zusatz wässeriger Natronlauge und Kochen, bis beim starken Verdünnen einer Probe mit Wasser keine Trübung mehr auftrat. Mit Salzsäure fällte man die Monobenzoate dann aus.

J. Abspaltung der Acetogruppe aus dem Kern[44]).

Die in o-Stellung substituierten Acetophenonderivate ließen sich leicht verseifen, wenn sie mit der etwa 10fachen Menge 84 %iger Orthophosphorsäure (Kahlbaum) mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt wurden. Die Temperatur betrug etwa 170°. Bei o-Oxyketonen erkannte man das Ende der Reaktion daran, daß eine Probe sich in Natronlauge farblos auflöste

[44]) vgl. Klages, B. 32, 155 (1899).

oder nur noch schwache Gelbfärbung gab. Die Reaktion dauerte 1—8 Stunden. War der verharzte Anteil gering, so goß man, wenn das entstandene Phenol fest war, das Reaktionsgemisch heiß in ein Becherglas. Beim Abkühlen erstarrte das an der Oberfläche schwimmende Phenol und konnte abgehoben werden. In allen anderen Fällen leitete man Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch, mit dem das Phenol in die Vorlage destillierte und dort auf üblichem Wege isoliert wurde. Von geringen Mengen mitgeführten Ausgangsketons befreite man es durch Schütteln mit etwas Bisulfit in ätherischer Lösung oder man benutzte, wie in einem Falle angegeben, die Löslichkeitsunterschiede.

Man erhielt nach dieser Methode aus 5 g o-Aceto-s.-m-xylenol 3,5 g s.-m-Xylenol, also nahezu die theoretische Ausbeute.

Spezieller Teil.

A. Abkömmlinge des p-Xylenols.

Der Acetylester des p-Xylenols siedete in Übereinstimmung mit der Angabe von Bundesmann bei 224°.

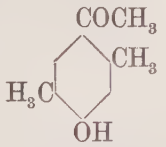
Die mit diesem Ester ausgeführte Friessche Verschiebung lieferte die schon von Bundesmann angegebenen Produkte. Das o-Derivat vom Schmp. 54° gab mit dem von Lechner aus dem as.-m-Xylenolacetat erhaltenen Keton vom gleichen Schmelzpunkt keine Depression.

Das Semicarbazon ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Auskochen mit Alkohol gereinigt, schmolz es bei 257°.

0,0938 g Subst.: 15,5 ccm N_2 (15°, 748 mm).
$C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 19,0. Gef. N 18,9.

Das Oxim schmilzt, wie von Lechner angegeben, bei 139°—141°. Beim Kochen mit Salzsäure bildete sich das Keton zurück. Die salzsaure Lösung dampfte man ein und machte alkalisch. Durch Kochen zerstörte man das Hydroxylamin. Mit Benzoylchlorid entstand darauf kein Niederschlag. Zum gleichen Resultat war schon Gr. Lechner gelangt.

Das von Bundesmann nicht untersuchte

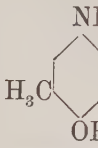
p-Aceto-p-xylenol 

kristallisiert aus Wasser oder Benzol in langen, farblosen Nadeln. Mit Wasserdampf ist es ein wenig flüchtig.

0,2190 g Subst.: 0,5858 g CO_2, 0,1460 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73,1; H 7,4. Gef. C 73,0; H 7,5.

Das Oxim dieses Ketons bildet sich bei Gegenwart überschüssigen Alkalis in drei Tagen vollständig. In Alkohol ist es leicht löslich, schwer in Benzol und Benzin. Aus Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, kristallisiert es in flachen faserigen Blättchen vom Schmelzpunkt 155°—156°.

0,0693 g Subst.: 4,7 ccm N_2 (18°, 748 mm).
$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. N 7,8. Gef. N 7,7.

p-Amino-p-xylenol 

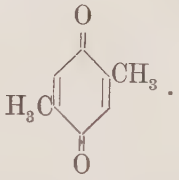
.

Beim Kochen mit Salzsäure 1 : 1 ging das Oxim augenblicklich in Lösung. Ließ man erkalten, so schied sich das salzsaure Salz des Amins ab. Mit neutralem Sulfit oder mit Soda fiel die freie Base als farbloser fester Körper aus, der aus Alkohol in kurzen Nadeln kristallisierte. Der Schmelzpunkt wurde zu 240° gefunden. (Sutkowski[45]: 242°.)

0,0884 g Subst.: 7,95 ccm N_2 (17°, 748 mm).
$C_8H_{11}ON$. Ber. N 10,2. Gef. N 10,2.

Das N-Monobenzoat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 249°.

0,1795 g Subst.: 8,56 ccm N_2 (18°, 748 mm).
$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 5,8. Gef. N 5,4.

Phloron[46] 

.

Die salzsaure Lösung des Amins schied nach Zusatz von Eisenchloridlösung in kurzer Zeit das gelbe Phloron aus, das

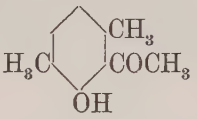
---

[45]) B. 20, 979 (1887).
[46]) H. Goldschmidt und Schmid, B. 18, 568ff. (1885).

an seinem Schmelzpunkt 123,5° und dem charakteristischen Chinongeruch erkannt wurde.

Zum Vergleich versetzte man etwas p-Xylidin in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat. Nach mehrstündigem Stehen erhielt man hieraus den gleichen Körper, der mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation gereinigt wurde.

Die Versuche, die zur Isolierung des normalen

o-Aceto-p-xylenols 

führen sollten und im theoretischen Teile besprochen wurden, seien hier in der Hauptsache übergangen, da sie völlig ergebnislos verliefen.

Kondensation des p-Xylenol-methyläthers mit Acetylchlorid nach Friedel-Crafts.

p-Xylenol-methyläther. 15 g destilliertes p-Xylenol verrieb man mit Petroläther. Das nach dem Absaugen und Nachwaschen mit eisgekühltem Petroläther erhaltene reine p-Xylenol löste man in 10 %iger Natronlauge und erwärmte auf dem Wasserbad mit 40 g portionsweise zugesetztem Dimethylsulfat. Nach beendeter Methylierung schüttelte man mehrmals mit verdünnter Natronlauge, darauf, zur Zerstörung überschüssigen Dimethylsulfates, mit Ammoniak und zuletzt mit Wasser aus. Das in Äther aufgenommene und mit Chlorcalcium getrocknete Produkt siedete nach dem Verdampfen des Äthers bei 194°. Ausbeute: 16 g. Den gleichen Siedepunkt hatte Jacobsen[47]) gefunden.

Kondensation mit Acetylchlorid.

15 g dieses Äthers in 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff versetzte man mit 10 g frischdestilliertem Acetylchlorid

[47]) B. 11, 28 (1878).

und 15 g feingepulvertem Aluminiumchlorid. Nach Beendigung der ersten Reaktion hielt man bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung im Sieden. Nun gab man — um den Äther zu verseifen — nochmals 15 g Aluminiumchlorid zu und erhitzte noch eine Stunde. Darauf destillierte man den Schwefelkohlenstoff ab. Der Rückstand wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt. Eine Wasserdampfdestillation lieferte zunächst einige Tropfen eines öligen Körpers, sodann ging in reichlicher Ausbeute ein Körper über, der, aus Leichtbenzin kristallisiert, bei 79°—80° schmolz. In Alkali war er nicht löslich. Man vermutete, daß es der unverseifte Ester des gebildeten o-Aceto-p-xylenols sei und erhitzte eine Probe eine Stunde mit Aluminiumchlorid auf 130°. Beim Zersetzen mit Eis fiel der Körper vom Schmp. 79°—80° wieder aus. Der Äther war also nicht verseift. Die Analyse gab auf den Methyläther eines Oxyketones stimmende Werte:

0,1254 g Subst.: 0,3393 g CO_2; 0,0894 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 73,8; H 8,0.

Aus dem oben beschriebenen p-Aceto-p-xylenol stellte man in angegebener Weise den Methyläther dar; er war mit diesem identisch.

Das farblose Semicarbazon schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 206°.

0,0940 g Subst.: 15,3 ccm N_2 (19°, 737 mm).
$C_{12}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 17,9. Gef. N 18,1.

Das oben erwähnte, als Vorlanf der Wasserdampfdestillation erhaltene Öl schüttelte man in petrolätherischer Lösung mit Claisenscher Lauge[48]) durch. Der alkalilösliche Teil war p-Xylenol. Der in Alkali unlösliche Anteil war p-Xylenol-methyläther; denn in angegebener Weise mit Aluminiumchlorid verbackt, lieferte er ebenfalls p-Xylenol.

---

[48]) A. 418, 96 (1919) Anm.

B. Konstitutionsbestimmung des Oxyketons, das man aus den Acetaten von p-Xylenol und von as.-m-Xylenol erhalten hatte.

Reduktion des Ketons.

3 g des obenerwähnten Ketons vom Schmp. 53°—54° reduzierte man nach Clemmensen. Das Reduktionsprodukt (1,4 g) war ein Öl, das bei 228°—229° siedete. Man verwandelte es in das Phenylurethan; aus verdünntem Alkohol kristallisierte dies in schwach fluoreszierenden Blättchen vom Schmp. 113,5°.

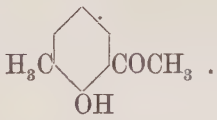
0,1059 g Subst.: 5,1 ccm N_2 (16°, 745 mm).
$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5,2. Gef. N 5,5.

Synthese des Reduktionsproduktes.

o-Kresolacetat.

Aus 50 g o-Kresol erhielt man in der von Gr. Lechner angegebenen Weise mit Eisessig und Phosphoroxychlorid nur 35 g des Acetylesters, der die angegebenen Eigenschaften besaß.

Die Friessche Verschiebung lieferte aus diesem Ester 16 g = 45% der Theorie des von v. Auwers und Lechner[49]) beschriebenen o-Aceto-o-kresols



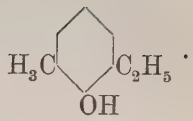
.

Die genannten Forscher hatten unter milden Bedingungen nur 18% der Orthoverbindung erhalten.

Das Semicarbazon dieses Ketons ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Es schmolz nach einmaligem Kristallisieren aus Methylalkohol bei 242°.

0,1084 g Subst.: 19,3 ccm N_2 (17°, 748 mm).
$C_{10}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 20,3. Gef. N 20,2.

[49]) B. 58, 42 (1925).

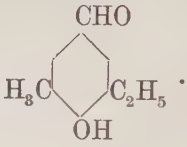
2-Methyl-6-äthylphenol 

.

Aus 7 g o-Aceto-o-kresol erhielt man bei der Reduktion nach Clemmensen 5 g eines Öles, das bei 212°—214° siedete. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung trat keine Färbung auf.

Das Phenylurethan dieses Körpers schmilzt bei 150° bis 151° und kristallisiert aus Äther in flachen farblosen Nadeln.

0,1158 g Subst.: 5,7 ccm N_2 (15°, 748 mm).
$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5,5. Gef. N 5,6

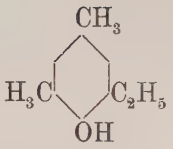
2-Methyl-6-äthyl-1-oxy-benzaldehyd-(4) 

.

Erhalten aus 4,5 g 2-Methyl-6-äthyl-phenol, 40 g Benzol, 10 g Aluminiumchlorid und 7 ccm wasserfreier Blausäure. Unter Einleiten trockener Salzsäure ließ man die Temperatur in drei Stunden auf 40° steigen.

Bei der üblichen Aufarbeitung kristallisierte nach beendeter Wasserdampfdestillation der Aldehyd aus dem Kolbenrückstand. Aus Benzol schieden sich farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 94°—95° ab. Ausbeute: 2,8 g. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Benzin.

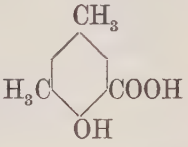
0,0562 g Subst.: 0,1505 g CO_2, 0,0368 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73,1; H 7,4. Gef. C 73,0; H 7,3.

2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenol 

Aus 2 g des oben aufgeführten Aldehyds erhielt man bei der Reduktion nach Clemmensen 1 g (60 % der Theorie) eines Öles vom Siedepunkt 228°—229°.

Dieser Siedepunkt sowohl als auch der Schmelzpunkt des Phenylurethans stimmten mit denen des Reduktionsproduktes von Keton (54°) überein. Der Mischschmelzpunkt der beiden Urethane (113,5°) zeigte keine Depression.

Konstitutionsbestimmung durch Oxydation der Acetogruppe.

3,5-Dimethyl-2-oxy-benzoesäure 

2 g eines Gemisches etwa gleicher Teile Ätzkali und Ätznatron ließ man unter Zusatz von zwei Tropfen Wasser im Silbertiegel bei 220° schmelzen. Nun trug man in Anteilen 1 g zuvor fein gepulvertes o-Aceto-as.-m-xylenol ein. Hierbei schied sich sofort das sehr schwer lösliche Alkalisalz des Oxyketons ab. Unter ständigem Rühren hielt man nun die Temperatur während etwa 20 Minuten auf 220° bis 230°. Nach dem Abkühlen laugte man die etwas verkohlte Schmelze mit Wasser aus, leitete salzsäurefreies Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein, erwärmte nochmals schwach und filtrierte nach dem Abkühlen. Das dunkelgefärbte Filtrat kochte man nach dem Ansäuern unter Rückfluß mit Tierkohle und filtrierte. Beim Abkühlen schied sich wenig der bei 179° schmelzenden 3,5-Dimethyl-2-oxy-benzoesäure aus. Sie wurde aus Wasser umkristallisiert.

Oxydation nach Wittig[50].

Eine ausgezeichnete Methode zur Überführung der o-Oxyketone in die entsprechenden Salicylsäuren führt über die von Wittig im hiesigen Institut entdeckte Chromonsynthese.

1 g des gleichen Oxyketons in 5 g säurefreien und trockenen Essigesters versetzte man mit zwei Atomen (0,3 g) gepulverten Natriums. Dies Gemisch digerierte man etwa anderthalb Stunden bei etwa 40° und ließ dann über Nacht stehen. Am nächsten Morgen säuerte man mit Schwefelsäure an (Vorsicht, überschüssiges Natrium) und zog das gebildete Oxyphenyldiketon mit Äther aus. In diese ätherische Lösung gab man etwa 2 ccm Eisessig und dampfte dann den Äther ab. Nach kurzem Aufkochen unter Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Salzsäure machte man alkalisch und filtrierte das ausgefallene Chromon ab. Ohne weitere Reinigung mit Natronlauge gekocht, ging es in Lösung, wobei sich das Natriumsalz der Carbonsäure bildete. Beim Ansäuern fiel diese in genügender Reinheit aus. Schmp.: 179°. Ausbeute: 0,5 g. Die Säure war mit der durch Kalischmelze erhaltenen identisch.

Synthese der 3,5-Dimethyl-2-oxy-benzoesäure nach Kolbe.

8 g as.-m-Xylenol unterwarf man in bekannter Weise[51] der Kolbeschen Salicylsäuresynthese. Es entstanden 2 g der gleichen, obenerwähnten Säure.

C. Konstitutionsbestimmung des von Bundesmann aus as.-o-Xylenol erhaltenen Oxyketons.

Reduktion des Ketons.

2 g des Ketons (71°) reduzierte man in gewöhnlicher Weise nach Clemmensen. Dauer der Operation vier Stunden. Mit Wasserdampf gingen 1,4 g eines Phenols über, das roh bei 48°—50° und nach einmaligem Umkristallisieren

[50] B. 57, 88 (1924).

[51] vgl. Gattermann, Praxis des org. Chemikers 13. Aufl. S. 322.

aus Petroläther konstant bei 51°—52° schmolz. Es kristallisiert in feinen Nädelchen.. Seine alkoholische Lösung zeigt keine Färbung mit Eisenchlorid.

0,1516 g Subst.: 0,4435 g CO_2, 0,1276 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 79,9; H 9,4. Gef. C 79,8; H 9,4.

Ein festes Benzoylderivat war nach Schotten-Baumann nicht zu erhalten, wohl aber ein Phenylurethan. Dieses kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 113°.

0,1158 g Subst.: 5,4 ccm N_2 (11°, 756 mm).
$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5,2. Gef. N 5,5.

Synthese des Reduktionsproduktes.

m-Kresolacetat.

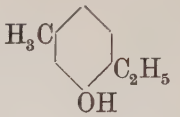
Aus 20 g m-Kresol erhielt man in der von Gr. Lechner angegebenen Weise 16 g des Acetylesters. Das Reaktionsgemisch zeigte hierbei starke Neigung zur Verharzung. Meines Wissens bisher noch nicht beobachtet ist die Tatsache, daß bei dieser, mit Eisessig und Phosphoroxychlorid vor sich gehenden Veresterung in beträchtlichem Maße (etwa 5% und mehr) Kondensation zum p-Oxyketon eintritt. Dieses kristallisierte aus dem Kolbenrückstand aus und wies den Schmelzpunkt 127° des p-Aceto-m-Kresols auf. Mit reinem p-Aceto-m-kresol gab es keine Depression. Der Acetylester des m-Kresols siedete, wie angegeben, bei 206°.

Die Friessche Verschiebung dauerte vier Stunden und lieferte nach dem Zersetzen der besonders harten und spröden Reaktionsschmelze aus 15 g Ester 12 g o-Keton von den in der Lechnerschen Dissertation angegebenen Eigenschaften. (Bei einem zweiten Versuch erhielt man eine größere Ausbeute an p-Keton, als man die Verschiebung bei milden Bedingungen vor sich gehen ließ.)

Zur Reinigung und Identifizierung des Ketons stellte man sein Semicarbazon her. Dieses stellt ein gelbes, schwer-

lösliches Pulver dar. Durch Auskochen mit Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 222°.

0,1000 g Subst.: 17,9 ccm N_2 (17°, 743 mm).
$C_{10}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 20,3. Gef. N 20,2.

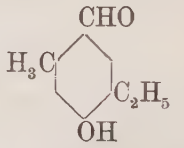
5-Methyl-2-äthylphenol 

Aus 22 g des obigen Ketons erhielt man nach der Clemmensenschen Methode in 10 Stunden ein Phenol, das beim Abkühlen erstarrte und abgehoben werden konnte. Es war völlig rein und schmolz bei 43°—44°. Aus Petroläther kristallisierte es in feinen Nädelchen. Es besitzt den charakteristischen Phenolgeruch. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt es keine Farbreaktion. Ausbeute: 90% d. Th.

0,1421 g Subst.: 0,4135 g CO_2, 0,1160 g H_2O.
$C_9H_{12}O$. Ber. C 79,4; H 8,9. Gef. C 79,4; H 9,1.

Das Phenylurethan dieses Phenols bildet bei der Kristallisation aus verdünntem Alkohol weiße Nadeln. Es schmilzt bei 127°—128°.

0,1000 g Subst.: 4,85 ccm N_2 (17°, 743 mm).
$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5,5. Gef. N 5,5.

2-Methyl-5-äthyl-4-oxy-benzaldehyd 

10 g des obigen Phenols unterwarf man der Gattermannschen Synthese (10 g Phenol, 40 g Benzol, 20 g Aluminiumchlorid, 20 ccm Blausäure). Von 0° ließ man in drei Stunden die Temperatur auf 40° steigen und hielt zwei Stunden auf dieser Temperatur. Nach dem Stehenlassen

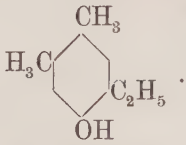
über Nacht arbeitete man das Reaktionsgemisch in üblicher Weise auf.

Der p-Oxyaldehyd kristallisierte aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp. 110°. Ausbeute: 6,5 g. Der Aldehyd ist in den meisten Lösungsmitteln, außer in Benzin, löslich. Die alkoholische Lösung zeigt keine Reaktion mit Eisenchlorid.

0,1213 g Subst.: 0,3263 g CO_2, 0,0831 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73,1; H 7,4. Gef. C 73,4; H 7,7.

Das Semicarbazon dieses Aldehyds fiel sehr schnell aus. In Alkohol ist es leicht löslich. Es bildet farblose, verwachsene Nädelchen vom Schmp. 204°—206°.

0,0424 g Subst.: 7,1 ccm N_2 (14°, 745 mm).
$C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 19,0. Gef. N 19,2.

4,5-Dimethyl-2-äthyl-phenol 

.

Aus 4,5 g des beschriebenen Aldehyds entstanden bei der Reduktion nach Clemmensen 2,5 g (60 % d. Th.) eines Phenols vom Schmp. 51°—52°. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem des Reduktionsproduktes des von Bundesmann aus as.-o-Xylenol erhaltenen Ketons überein. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Ebenso stimmten die bei 113° schmelzenden Phenylurethane überein.

D. Bestimmung der Struktur des Körpers (42°).

Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Körper (42°).

2 g des von Bundesmann erhaltenen Körpers (42°) kochte man vier Stunden mit 20 ccm Phosphorsäure. Von dem in ein kleines Becherglas gegossenen Reaktionsprodukt hob man nach dem Erkalten die erstarrte obere Schicht ab und kristallisierte nach dem Abpressen auf Ton aus Benzin

vom Siedepunkt 60° um. Der erhaltene Körper schmolz bei 81° und siedete bei 235°—237°. Mit Eisenchlorid zeigt die alkoholische Lösung keine Farbreaktion.

0,1784 g Subst.: 0,5168 g CO_2, 0,1430 g H_2O.
$C_9H_{12}O$. Ber. C 79,4; H 8,9. Gef. C 79,0; H 9,0.

Synthese des v.-Hemellithenols.

Nach Noelting und Forel[52]), sowie nach Croßley und Renouf[53]) stellte man das 3-Nitro-1,2-xylol auf folgende Weise dar:

Ein erkaltetes Gemisch von 50 g rauchender Salpetersäure und 100 g konzentrierter Schwefelsäure ließ man unter fortwährendem Turbinieren in 25 g o-Xylol tropfen, das durch eine Kältemischung gekühlt war. Als alle Nitriersäure zugeflossen war, goß man das Reaktionsgemisch in Wasser und nahm die ölige Schicht mit Äther auf. Durch mehrfaches Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge entfernte man Alkalilösliches. Zur Reinigung unterwarf man das Produkt nach dem Abdampfen des Äthers einer Wasserdampfdestillation. Die übergehenden 30 g Öl nahm man in Äther auf, trocknete mit Chlorcalcium und destillierte nach dem Abdampfen des Äthers unter gewöhnlichem Druck. Die von 235°—255° übergehende Hauptmenge stellte man zum Zwecke des Abscheidens des darin enthaltenen 1,2,4-Nitroxylols nach Angaben genannter Autoren in eine Kältemischung und rieb die Wände des Gefäßes mit einem Glasstab. Eine Kristallisation wurde nicht erreicht.

Reduktion der Nitroverbindung.

30 g des Nitroderivates reduzierte man nach dem üblichen Verfahren mit Eisenpulver und Essigsäure. Aus der alkalisch gemachten Lösung destillierte mit Wasserdampf ein helles

[52]) B. 18, 2670 (1885).
[53]) Soc. 95, 216 (1909).

Öl über, das mit Äther aufgenommen und in bekannter Weise isoliert den Siedepunkt 218°—220° zeigte. Ausbeute 24 g.

Acetylierung.

Man erwärmte die Basen mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf dem Wasserbad, verdünnte dann mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung, ließ zur Verseifung überschüssigen Anhydrids noch längere Zeit auf dem siedenden Wasserbad stehen und dann erkalten.

Die abgeschiedenen festen Anteile kristallisierte man aus Benzol um und setzte hierbei nach der Lösung eine geringe Menge Benzin vom Siedepunkt 60°—70° zu. Es kristallisierte bei öfters wiederholten Versuchen stets nur eine geringe Menge des Acet-v.-o-xylids aus. Das reine oder nahezu reine Produkt läßt sich ganz vorzüglich und fast verlustlos aus Benzol kristallisieren.

Der Schmelzpunkt wurde bei 135° gefunden.

Hodgkinson und Limpach[54]) geben ihn zu 132°, Noelting und Forel l. c. zu 130° an.

v.-o-Xylidin.

8 g reinstes Acetylderivat spaltete man durch Kochen mit 22%iger Salzsäure. Um auch gelöstes Acetxylid zu spalten, erhitzte man nach dem Lösen noch 2 Stunden unter Rückfluß. Nun dampfte man die salzsaure Flüssigkeit in einer Porzellanschale bis zur beginnenden Kristallisation ein und saugte das auskristallisierte salzsaure Salz nach dem Erkalten ab. Aus diesem entstand beim schwachen Erwärmen mit Natronlauge leicht das v.-o-Xylidin. Es wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter gewöhnlichem Druck destilliert. Der Siedepunkt lag in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 219°—220°. Ausbeute: 5,2 g.

---

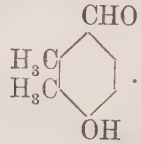
[54]) Soc. **77**, 68 (1900).

v.-o-Xylenol.

Eine Verkochung des diazotierten Xylidins nach der Eintropfmethode — die Diazolösung ließ man in siedende Schwefelsäure vom Siedepunkt 150° (1 Tl. verd. Schwefelsäure auf 1 Tl. konzentrierte Schwefelsäure) unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf eintropfen — versagte. Es war der größte Teil in nichtflüchtiges Harz verwandelt.

Gute Ausbeute erzielte man auf folgende Weise:

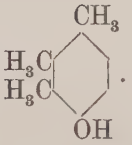
5,2 g v.-o-Xylidin versetzte man mit 80 ccm verdünnter Schwefelsäure. Das entstandene schwerlösliche schwefelsaure Salz löste man durch Erhitzen und schied es durch schnelles Abkühlen unter Rühren in feinverteilter Form wieder ab. In diese mit Eis gekühlte Suspension gab man tropfenweise unter fortwährendem Rühren eine wässerige Lösung von 3,6 g Natriumnitrit. Die erste Bläuung mit Jodkaliumstärkepapier trat nach völliger Lösung des Sulfates auf. Den kleinen Überschuß an salpetriger Säure beseitigte man durch etwas Harnstoff und stellte die Diazolösung darauf auf ein schwach angeheiztes Wasserbad. Bei beginnender Stickstoffentwicklung entfernte man den Kolben vom Wasserbad und erwärmte erst wieder ein wenig, als diese nachließ. Das gebildete Phenol nahm man mit Äther auf. Nach dem Trocknen der Lösung und Verdampfen des Äthers destillierte man das Phenol, das den angegebenen Siedepunkt von 218° zeigte. Ausbeute: 4 g v.-o-Xylenol.

2,3-Dimethyl-4-oxy-benzaldehyd 

.

Aus 3,4 g v.-o-Xylenol, 8 g Aluminiumchlorid, 25 ccm Benzol und 8 ccm Blausäure erhielt man nach der Gattermannschen Synthese 3,1 g des p-Oxyaldehyds. Der bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebene Körper schmolz roh bei 168°—169,5°. Eine aus Benzol kristallisierte

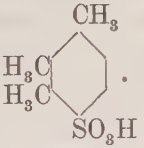
Probe schmolz in Übereinstimmung mit Gattermanns Angabe bei 171°—172°. Die Bildung von o-Aldehyd konnte nicht beobachtet werden.

2,3,4-Trimethylphenol 

Bei der Reduktion nach Clemmensen entstanden aus 2,9 g des eben beschriebenen Aldehyds 1,4 g v.-Hemellithenol. Roh schmolz es bei 65°. Bei einer Destillation zeigte es den Siedepunkt 235°—237°. Es schmolz dann bei 69°. Durch viermaliges Kristallisieren aus Benzin brachte man den Schmelzpunkt auf 81°. Diese Schmelzpunktunregelmäßigkeit beruhte auf der später zu besprechenden Polymorphie dieses Phenols.

Gemischt mit dem ebenfalls bei 81° schmelzenden Abbauprodukt des Körpers (42°) zeigte das v.-Hemellithenol keine Depression, war also identisch mit diesem.

E. Konstitution des von Jacobsen[55]) aus Hemellithol erhaltenen Hemellithenols.

Hemellitholsulfosäure 

10 g reines Hemellithol löste man in 25 g auf dem Wasserbade erwärmter Schwefelsäure auf, was leicht und rasch vor sich ging. Die entstandene Lösung der Sulfosäure verdünnte man vorsichtig unter Rühren mit Wasser, bis eine Trübung auftrat. Ließ man nun abkühlen, so kristallisierte die Sulfosäure in guter Ausbeute aus. Diese ließ sich aus etwa 40%iger Schwefelsäure umkristallisieren. Um die Kristalle möglichst von der Mutterlauge zu befreien, preßte man eine Probe auf Ton ab und evacuierte längere Zeit im

[55]) B. 19, 2517 (1886).

Schwefelsäureexsiccator. Die Sulfosäure zeigte dann den Schmelzpunkt 111°—114°.

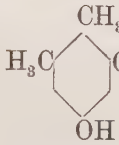
Ein Sulfamid, das in üblicher Weise aus der Säure erhalten wurde, schmolz in Übereinstimmung mit Jacobsens Angabe bei 195°—196°.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und läßt sich durch Abkühlen einer mit Natronlauge neutralisierten Lösung der Sulfosäure leicht isolieren.

v.-Hemellithenol.

5 g Ätzkali ließ man im Silbertiegel mit einigen Tropfen Wasser schmelzen. Bei der Temperatur von 250° gab man ein wenig des fein gepulverten sulfosauren Natriums zu. Unter fortwährendem Steigern der Temperatur nahm man kleine Proben heraus, die in saurer Lösung mit ganz wenig dünner Jodlösung versetzt wurden. Die erste Entfärbung wurde erst bei einer Schmelztemperatur von 310° beobachtet. Nun gab man in einzelnen Portionen noch 2 g des Natriumsalzes zu und hielt 5—6 Minuten auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten löste man die Schmelze heraus und säuerte vorsichtig an. Es hatte sich in geringer Menge ein Phenol gebildet, das aus Benzin vom Siedepunkt 60° kristallisiert wurde und dann bei 81° schmolz. Der Körper war mit dem oben beschriebenen v.-Hemellithenol identisch, wie sich aus dem Mischschmelzpunkt ergab. Das von Jacobsen erhaltene Hemellithenol ist also die v.-Verbindung.

F. Versuche mit Trimethylphenolen.

1. s.-Hemellithenol  .

Das s.-Hemellithenol vom Schmelzpunkt 107° erhielt man auf dem von v. Auwers und Saurwein[56]) angegebenen

[56]) B. 55, 2374 (1923).

Wege. Der Siedepunkt wurde zu 248°—249° gefunden. Man erzielte jedoch bei der Reduktion des p-Aldehydes des s.-m-Xylenols nach Clemmensen eine Ausbeute von 85% d. Th. an Hemellithenol.

Der Acetylester des s.-Hemellithenols ist ein fester Körper vom Schmelzpunkt 55°—58°. In den meisten Lösungsmitteln ist er löslich und kristallisiert aus Ligroin in derben Nadeln.

0,1438 g Subst.: 0,3896 g CO_2, 0,1031 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 73,9; H 8,0.

Friessche Verschiebung.

Ein inniges Gemisch des feingepulverten Esters mit der doppelten Menge ebensolchen Aluminiumchlorids brachte man in ein Ölbad von 130°. Nach $^1/_2$ Stunde war die Salzsäure zum größten Teil entwichen und das Reaktionsprodukt in Alkali löslich. Bei üblicher Verarbeitung erhielt man ein sehr unscharf siedendes Öl, das in zwei Fraktionen, 150°—160° und 160°—170° bei 13 mm, aufgefangen wurde. Die höhersiedende Fraktion erstarrte beim Verreiben mit einem Tropfen Petroläther vollkommen, die niedrigersiedende teilweise. Die festgewordenen Anteile waren identisch und kristallisierten aus Ligroin in kleinen Prismen, die beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels sich nach allen Seiten gut ausbildeten. Schmelzpunkt: 83°—84°. In Alkali ist der Körper sehr leicht löslich, dabei tritt eine schwache Gelbfärbung auf. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün.

0,1252 g Subst.: 0,3410 g CO_2, 0,0910 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 74,3; H 8,1.

Das leichtlösliche Semicarbazon bildet sich langsam. Aus verdünntem Methylalkohol kristallisiert es in kleinen viereckigen Platten vom Schmelzpunkt 210°.

0,0936 g Subst.: 15,2 ccm N_2 (18°, 740 mm).
$C_{12}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 17,9. Gef. N 18,2.

Aus dem nicht erstarrenden Anteil der ersten Fraktion (150°—160°) erhielt man beim starken Abkühlen Hemellithenol, das durch Verseifen entstanden war, und außerdem mit Semicarbazidchlorhydrat ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 291° (von etwa 250° ab Bräunung).

0,0876 g Subst.: 14,1 ccm N_2 (15°, 742 mm).
Ber. für $C_{12}H_{17}O_2N_3$, N 17,9 · } Gef. N 18,3.
$C_{11}H_{15}O_2N_3$, N 19,0 · }

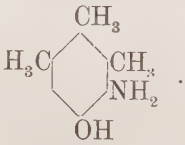
Zur Wiederholung der wahrscheinlich fehlerhaften Analyse reichte das Material nicht aus. Auf eine weitere Untersuchung des Körpers verzichtete man.

Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 295° schmelzenden Semicarbazon des o-Aceto-as.-o-xylenols (Bundesmann) lag bei 260°.

Das Oxim des o-Aceto-s.-hemellithenols bildete sich nach der angegebenen Methode in drei Tagen. Aus Alkohol kristallisierten, wenn man ihm das gleiche Volum Wasser zusetzte, nach kurzem Stehen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.

0,1136 g Subst.: 6,95 ccm N_2 (18°, 757 mm).
$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. N 7,3. Gef. N 7,0.

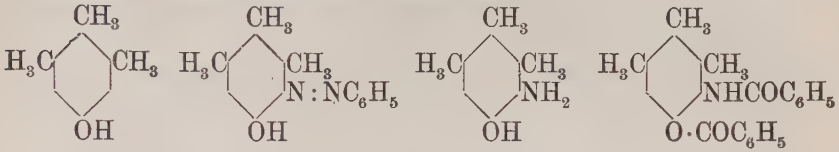
0,6 g des Oxims kochte man mit Salzsäure 1 : 1. In kurzer Zeit trat Lösung ein und beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz des o-Amino-s.-hemellithenols in kugelförmigen Nadelbüscheln ab.



Zurückgebildetes Keton konnte nicht gefaßt werden.

Ein nach Schotten-Baumann dargestelltes Dibenzoat schmolz bei 171°—172°. Es kristallisierte aus Alkohol sehr träge in winzigen Kriställchen. Von Herrn Craemer im hiesigen Institut wurde das gleiche Dibenzoat auf folgendem

Wege dargestellt. Das von v. Auwers und Saurwein beschriebene o-Benzolazohemellithenol wurde nach der bekannten Methode mit Zinn und Salzsäure in Eisessig zum Amin abgebaut und dieses benzoyliert.



Das Dibenzoat zeigte die gleichen Eigenschaften, insbesondere denselben Schmelzpunkt, wie das des aus dem Oxim erhaltenen Amins. Ein Mischschmelzpunkt erwies die Identität der beiden Körper.

0,1076 g Subst.: 0,3030 g CO_2, 0,0600 g H_2O.
$C_{23}H_{21}O_3N$. Ber. C 76,8; H 5,9. Gef. C 76,8; H 6,2.

Versuch, das Aceto-s.-hemellithenol nach Clemmensen zu reduzieren.

5 g des Aceto-s.-hemellithenols ließ man 5 Stunden unter häufigem Nachgießen konzentrierter Salzsäure in der oben beschriebenen Weise mit Zinkamalgam kochen. Durch Übertreiben mit Wasserdampf und Kristallisation des erhaltenen Körpers aus Leichtbenzin erhielt man ein Phenol vom Schmelzpunkt 107°. Es war, wie sich durch Mischschmelzpunkt ergab, reines s.-Hemellithenol. Statt der Reduktion war Abspaltung der Acetylgruppe eingetreten.

2. Mesitol.

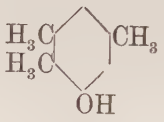
5 g reines Mesitol lieferten nach der bekannten Methode mit Acetylchlorid 6 g des Esters. Dieser ist flüssig und siedet bei 236°.

0,1060 g Subst.: 0,2880 g CO_2, 0,0740 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 74,1; H 7,8.

Zur Durchführung der Friesschen Verschiebung erhitzte man den Ester 11 Stunden mit Aluminiumchlorid,

da die Alkaliunlöslichkeit des Reaktionsproduktes eine schwere Verseifbarkeit des Esters vortäuschte. Das mit Eis und Salzsäure zersetzte Produkt destillierte man mit Wasserdampf, nahm hierauf in Petroläther auf und schüttelte mit Claisenscher Lauge durch. Das ganze Produkt erwies sich als alkalilöslich. Aus der Claisenschen Lauge schied sich jedoch bald der dicke Brei eines Natriumsalzes ab, das auf Glaswolle abfiltriert, scharf abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wurde. Wasser spaltete das Salz und es entstand ein Körper, der beim Abdampfen des Lösungsmittels aus Petroläther in großen Platten vom Schmelzpunkt 43°—44° kristallisierte. Der Mischschmelzpunkt mit dem Körper (42°) zeigte keine Depression. Aus der methylalkoholisch-wässerigen Mutterlauge isolierte man durch Einengen und Ansäuern eine Spur eines roh bei 125° schmelzenden Körpers. Bei einer später zu anderen Zwecken angestellten Wiederholung des Versuches mit größeren Mengen erhielt man aus dem bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebenen Rückstand etwa 1—2% d. Th. eines Körpers, dessen Eigenschaften und Schmelzpunkt (150°) auf ein p-Oxyketon wiesen. Auf eine nähere Untersuchung dieses Nebenproduktes verzichtete man.

3. Isopseudocumenol



erhielt man nach v. Auwers und Saurwein aus s.-m-Xylenol. Bei der Darstellung dieses Präparates wurde von Herrn Ernecke beobachtet, daß das Semicarbazon des s.-m-Xylenol-o-aldehyds sich zur Reinigung dieses Körpers nicht eignet. Denn beim Versuch, es mittels Schwefelsäure zu spalten, lieferte es den Aldehyd nicht zurück, sondern ging in einen Körper unbekannter Struktur über.

Das Oxim des Aldehyds, das bei Gegenwart von 2 Mol überschüssigen Alkalis sich leicht bildete, schmolz bei

124°—125°. Kochen mit Salzsäure (1:1) lieferte den Aldehyd zurück.

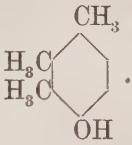
0,1276 g Subst.: 9,4 ccm N_2 (23°, 756 mm).
$C_9H_{11}O_2N$. Ber. N 8,5. Gef. N 8,2.

Die Reduktion des Aldehyds nach Clemmensen lieferte 73% d. Th. an Isopseudocumenol.

Das Acetat siedete bei 241°.

0,1046 g Subst.: 0,2826 g CO_2, 0,0742 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 73,7; H 7,9.

Die Verschiebung von 7 g dieses Esters in üblicher Weise ergab in $2^1/_2$ Stunden völlige Umsetzung. Beim Zersetzen mit Eis und Salzsäure schieden sich 6 g des Körpers (42°) in recht reiner Form ab.

4. v.-Hemellithenol 

Der Ester des oben beschriebenen v.-Hemellithenols ist flüssig. Sein Siedepunkt wurde zu 239°—241° gefunden.

0,1470 g Subst.: 0,4000 g CO_2, 0,1074 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 74,2; H 8,2.

1,5 g des Esters lieferten mit 3 g Aluminiumchlorid nach kurzer Zeit bei der üblichen Aufarbeitung o-Aceto-v.-hemellithenol. (Körper 42°.) Ausbeute 1,3 g.

5. Darstellung, Eigenschaften und Derivate des v.-Hemellithenols.

In der beim Mesitol beschriebenen Weise erhielt man aus 30 g Mesitol 17 g des reinen bei 42°—44° schmelzenden o-Aceto-v.-hemellithenols.

1 g verwandelte man in das Oxim vom Schmelzpunkt 161° (Bundesmann). 1 g des Oxims wurde bei $1^1/_2$ stündigem Kochen mit Salzsäure vollkommen in das Keton zurück-

verwandelt. Die salzsaure Lösung dampfte man zur Trockne ein, machte stark alkalisch und erhitzte einige Minuten zum Sieden. Mit Benzoylchlorid wurde kein Niederschlag erhalten.

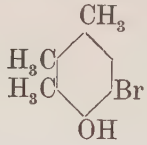
16 g des Körpers (42°) kochte man 7 Stunden mit Phosphorsäure. Mit Wasserdampf ging darauf ein Phenol über, das noch Spuren des Körpers (42°) enthielt. Da dieser in Petroläther sehr leicht löslich ist, zog man das Produkt mit Petroläther aus. Das Phenol war vollkommen farblos in Alkali löslich und schmolz bei 67°—68°. Durch kurzes Schmelzen einer Probe auf dem Wasserbad ging das Phenol in die bei 81° schmelzende Modifikation über. Wie sich oben (s. Synthese des v.-Hemellithenols S. 53) zeigte, entstand die niedrigschmelzende Modifikation einmal bei der Destillation und einmal bei der Wasserdampfdestillation. Bei der Kristallisation aus Lösungsmitteln bildete sich stets die bei 81° schmelzende Form.

Das Phenylurethan schmilzt bei 126°. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in winzigen Blättchen.

0,1298 g Subst.: 6,33 ccm N_2 (19°, 744 mm).

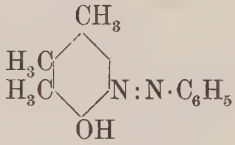
$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5,5. Gef. N 5,5.

Ein Bromderivat erhielt man auf folgende Weise:



Zu 0,5 g des v.-Hemellithenols in 5 ccm Eisessig ließ man vorsichtig eine Bromlösung in Eisessig fließen, die etwa 0,6 g Brom in 1 ccm enthielt. Nach Aufnahme von 1,05 ccm Lösung (1 Mol) blieb weiteres Brom unverändert. Das Reaktionsgemisch spritzte man mit Wasser aus, wobei ein farbloses Öl entstand. Dies nahm man nach dem Durchschütteln mit Soda und Thiosulfat in Petroläther auf, trocknete die Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Das zurückgebliebene Öl ließ man mehrere Stunden im Vacuum stehen. Die Analyse des auf

diese Weise isolierten Produktes gab für Brom erheblich zu geringe Werte. Leider ließ sich nicht mehr feststellen, worauf das zurückzuführen war. Wahrscheinlich lag es an der Art der Isolierung, die man wegen der geringen Substanzmenge anwenden mußte.

Benzolazo-v.-hemellithenol 

1 Mol diazotiertes Anilin ließ man zu einem Gramm v.-Hemellithenol in 90 ccm eisgekühlter 1 %iger Natronlauge unter kräftigem Rühren portionsweise zulaufen. Sofort fiel ein wohlkristallisierter gelbroter Körper aus, der roh bei 106°—107°, nach der Kristallisation bei 110,5°—111° schmolz. Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Kristallisiert wurde er aus verdünnter Essigsäure.

0,1094 g Subst.: 11,43 ccm N_2 (20°, 744 mm).
$C_{15}H_{16}ON_2$. Ber. N 11,7. Gef. N 11,7.

G. Versuche mit Äthylphenolen.

1. 5-Methyl-2-äthylphenol.

Das Acetat des S. 48 beschriebenen Phenoles siedet bei 232°.

0,1114 g Sbst.: 0,3028 g CO_2; 0,0796 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 74,1; H 8,0.

Bei der Friesschen Verschiebung blieb die Doppelverbindung des Esters mit Aluminiumchlorid zunächst dünnflüssig. Aus 11 g Ester erhielt man 4,5 g der o-Verbindung. Zur Reinigung verwandelte man diese in das Semicarbazon. Dieses ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Der Schmelzpunkt wurde zu 238°—239° gefunden. Gereinigt wurde es durch Auskochen mit Alkohol.

0,1049 g Sbst.: 16,7 ccm N_2 (14°, 744 mm).
$C_{17}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 17,9. Gef. N 18,2.

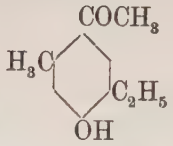
Das aus diesem Semicarbazon zurückgewonnene Keton siedete unter 30 mm bei 153°. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gab es eine tiefdunkelblaue Färbung. In verdünnter Natronlauge war es nicht löslich, jedoch färbte sich, ähnlich wie beim Körper (42°), die Lauge hierbei etwas gelb, was auf geringe Löslichkeit schließen ließ. Mit Claisenscher Lauge erzielte man glatte Lösung, jedoch schied sich das Natriumsalz des Oxyketons alsbald aus dieser Lösung aus.

0,1044 g Sbst.: 0,2838 g CO_2, 0,0778 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 74,1; H 8,3.

Das p-Nitro-phenylhydrazon ist im allgemeinen leicht löslich und kristallisiert aus schwach verdünntem Alkohol in gelbroten Nadeln vom Schmp. 176°.

0,0728 g Sbst.: 8,5 ccm N_2 (13°, 745 mm).
$C_{17}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 13,4. Gef. N 13,5.

Das als Nebenprodukt erhaltene 3-Methyl-6-äthyl-4-acetophenol



schmilzt, aus Benzol umkristallisiert, bei 117°—118°.

0,0902 g Sbst.: 0,2460 g CO_2, 0,0664 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 74,4; H 8,2.

Bei der Abspaltung der Acetogruppe mit Phosphorsäure wurde das Homo-p-xylenol zurückgebildet.

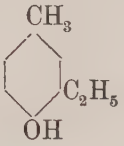
2. 4-Methyl-2-äthyl-phenol.

Das Phenol stellte man auf üblichem Wege [57]) durch Reduktion des o-Aceto-p-kresols dar.

(Das o-Aceto-p-kresol lieferte bei vierstündigem Kochen mit Phosphorsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation

[57]) Hill und Graf, Am. Soc. 37, 1840 (1907).

aus 1 g eine Spur p-Kresol, das am Schmelzpunkt und durch Mischschmelzpunkt erkannt wurde, zurück.) Das 4-Methyl-2-äthyl-phenol



siedete in Übereinstimmung mit den Angaben bei 216°—218°. Auch der Schmelzpunkt des Phenylurethans wurde, wie angegeben, zu 101° gefunden.

Das Acetat siedete bei 231°—233°.

0,1542 g Sbst.: 0,4206 g CO_2, 0,1074 g H_2O.

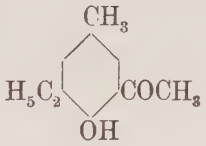
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74,1; H 7,9. Gef. C 74,4; H 7,8.

Bei der Friesschen Verschiebung erhielt man ein Öl, dessen Semicarbazon bei 238°—239° schmolz und sich mit dem aus 5-Methyl-2-äthyl-phenol erhaltenen identisch erwies.

Das hieraus zurückerhaltene Keton siedete unter 30 mm bei 153°. Das p-Nitro-phenylhydrazon schmolz bei 176° und war mit oben aufgeführtem ebenfalls identisch.

Die Abspaltung der Acetylgruppe durch Phosphorsäure lieferte das 4-Methyl-2-äthyl-phenol in mäßiger Ausbeute zurück. Erkannt wurde dieses an seinem bei 101° schmelzenden Urethan.

Dem in beiden Fällen entstandenen Keton ist also untenstehende Formel zu geben.

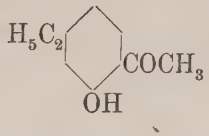


3. m-Äthylphenol.

Von Herrn Heimke wurden 3 g m-Äthylphenol dargestellt. Es zeigte sich hierbei, daß das m-Oxyacetophenon bei der Clemmensenschen Reduktion eine ausnahmsweise schlechte Ausbeute lieferte.

Das Acetat des Phenols siedete bei 224°. (Lit.: 222°—223°).

Die Verschiebung der Acetylgruppe in den Kern lieferte aus 3,6 g Acetat 3,2 g o-Aceto-m-äthylphenol.



Dieses Oxyketon geht unter einem Druck von 12 mm bei 124° als gelbliches Öl über. Eisenchlorid erteilt der alkoholischen Lösung eine intensive Bordeauxfarbe. Das Natriumsalz ist in verdünnter Natronlauge schwer löslich.

0,1301 g Sbst.: 0,0900 g H_2O, 0,3504 g CO_2.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73,1; H 7,4. Gef. C 73,5; H 7,7.

Das Semicarbazon schied sich über Nacht aus und zeigte den Schmelzpunkt 216°, der sich durch Auskochen mit Methylalkohol nicht mehr erhöhte.

0,1101 g Sbst.: 18,6 ccm N_2 (18°, 742 mm).
$C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 19,0. Gef. N 19.0

H. Verschiedene Versuche und Vergleichspräparate.

1. Versuch, nach Hoesch[58]) aus s.-m-Xylenol das p-Acetoderivat zu erhalten.

Als die von Hoesch angegebene Arbeitsweise mit Chlorzink nicht zum Ziele führte, unternahm man folgenden Versuch: Man löste 10 g s.-m-Xylenol in 50 ccm trocknen Benzols, gab 4 g Acetonitril und 15 g Aluminiumchlorid zu und leitete sorgfältig getrocknetes Chlorwasserstoffgas ein. Die Apparatur war die gleiche, wie sie für die Aldehydsynthese nach Gattermann benutzt wurde. Nach fünfstündigem Einwirken zersetzte man wie bei der Aldehydsynthese mit Eis und Salzsäure und destillierte mit Wasserdampf. Hierbei ging sämtliches angewandtes s.-m-Xylenol wieder über. Ein p-Acetoderivat war nicht entstanden.

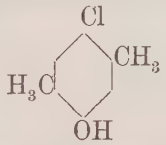
---

[58]) B. 48, 1122 (1915).

2. Versuche zur Darstellung von O-Formyl-s.-m-xylenol.

Ein Gemisch von 5 g s.-m-Xylenol, 2,2 g Ameisensäure und 2,5 g Phosphoroxychlorid erwärmte man bis zur Beendigung der Salssäureentwicklung auf etwa 80°. Nun goß man das Reaktionsgemisch auf eiskalte Sodalösung und nahm das ausgeschiedene Öl mit Petroläther auf. Zur Entfernung unveränderten Xylenols schüttelte man mit eiskalter 1%iger Natronlauge mehrmals durch und trocknete darauf die petrolätherische Lösung mit Chlorcalcium. Beim Abdampfen des Petroläthers hinterblieb eine ganz geringe Menge eines dunklen Öles. Die Ausbeute an Ester war minimal. Bei längerem Stehen kristallisierte aus diesem Öl ein fester Körper aus, der bei 140° schmolz. Ließ man ihn erkalten und erhitzte wieder, so lag nun der Schmelzpunkt bei 195°—200°. Bei weiterem Stehen verschwanden die Kristalle wieder aus dem Öl. Phosphorsäure war darin nicht enthalten, wovon man sich durch Oxydation und Prüfung mit Molybdänsäure überzeugte. Eine Wiederholung des Versuches wurde nicht unternommen.

3. 2,5-Dimethyl-4-chlor-phenol.



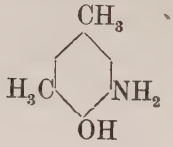
30 g reines p-Xylenol löste man in 50 ccm absoluten Äthers und ließ langsam 35 g Sulfurylchlorid zutropfen. Unter kräftiger Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd bildete sich das Chlorderivat. Nach Abdampfen des Äthers nahm man das gebildete Chlorxylenol in Natronlauge auf, um etwa vorhandene Schwefelsäure zu zerstören, und setzte es darauf mit verdünnter Salzsäure wieder in Freiheit. Der Siedepunkt ergab sich zu 242°—244°. Aus Ligroin kristallisierte das leicht lösliche Phenol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 73°—74°.

0,2022 g Sbst.: 6,47 ccm $\frac{n}{10}$ Ag NO_3.

C_8H_9OCl. Ber. Cl 22,7. Gef. Cl 22,5.

Auf die Wiedergabe experimenteller Einzelheiten der mit dem Ester dieses Phenols ausgeführten Friesschen Verschiebung sei verzichtet, da im ersten Teil die unbefriedigenden Ergebnisse dieser Versuchsreihe schon wiedergegeben sind.

4. o-Amino-as.-m-xylenol und Derivate.



Das bereits bekannte [59]) Aminophenol obiger Formel wurde von Herrn Sommermeyer hergestellt, um dessen Monobenzoat und Dibenzoat mit den von Bundesmann erhaltenen, später als Dibenzhydroxamsäure bezw. Tribenzhydroxylamin erkannten Körpern zu vergleichen.

Das Dibenzoat ist mit Ausnahme von Benzin in den meisten Lösungsmitteln löslich. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in farblosen verwachsenen Nadeln vom Schmp. 154°—155°.

0,0931 g Sbst.: 3,25 ccm N_2 (9°, 7,42 mm).

$C_{22}H_{19}O_3N$. Ber. N 4,1. Gef. N 4,1.

Das Monobenzoat ist in Alkohol etwas schwerer löslich als das Dibenzoat. Es kristallisiert aus diesem in kurzen, ballig verwachsenen Nädelchen vom Schmp. 187°—188°.

0,1333 g Sbst.: 7,0 ccm N_2 (13°, 742 mm).

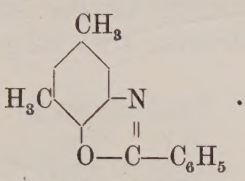
$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 5,8. Gef. N 6,0.

Aus dem Monobenzoat erhielt man leicht eine Anhydrobase, das 5,7-Dimethyl-2-phenyl-benzoxazol. 1 g des Monobenzoates erwärmte man in einem offenen Gefäß kurze Zeit über den

---

[59]) Francke, A. 296, 199 (189).

Schmelzpunkt. Im oberen Teil des Gefäßes kondensierte sich Wasser. Die beim Abkühlen erstarrte Anhydrobase



ist im allgemeinen leicht löslich. In Benzin ist sie schwer löslich. Man kristallisierte sie aus verdünntem Methylalkohol um. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 99°—100°.

0,0766 g Subst.: 4,3 ccm N_2 (20°, 747 mm).
$C_{15}H_{13}ON$. Ber. N 6,3. Gef. N 6,3.

5. Dibenzhydroxamsäure.

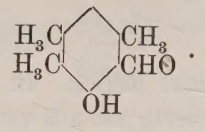
$$C_6 \cdot H_5C \begin{cases} OH \\ N \cdot OCO \cdot C_6H_5 \end{cases} .$$

0,5 g Hydroxylaminsulfat löste man in einem Überschuß starker Natronlauge, gab etwa die gleiche Menge Benzoylchlorid hinzu und rieb unter schwachem Erwärmen mit einem Glasstab. Der ausfallende feste Körper wurde abfiltriert und aus Eisessig kristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 162°. Gemischt mit dem von Bundesmann erhaltenen Körper schmolz er bei 161°.

6. Durenol.

3 g Isopseudocumenol in 30 g Benzol unterwarf man mit 6 ccm Blausäure und 10 g Aluminiumchlorid der Gattermannschen Synthese. Man leitete hierbei ohne zu kühlen oder zu erwärmen fünf Stunden lang gasförmige Salzsäure ein, ließ das Reaktionsgemisch über Nacht stehen und arbeitete es am nächsten Morgen in üblicher Weise auf. Bei der Wasserdampfdestillation verwarf man das zunächst übergehende Benzol, das den Überschuß an Blausäure mitführte. Das übrige Destillat machte man alkalisch und dampfte zur Trockne ein. Nun säuerte man an, nahm das sich abschei-

dende Öl in Äther auf und trocknete mit Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Äthers destillierte man das Produkt. Durch Verreiben mit wenig Alkohol isolierte man aus dem tiefbraun gefärbten Produkt etwa 0,2 g des 3,4,6-Trimethyl-2-oxy-benzaldehyds.



Der Körper kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 74°. (Der in guter Ausbeute entstandene p-Oxyaldehyd wurde nicht näher untersucht.)

Etwa 0,15 g dieses Aldehydes reduzierte man nach Clemmensen mit einem großen Überschuß an Zink. Dauer des Versuches eine halbe Stunde. Eine Wasserdampfdestillation lieferte ganz wenig Durenol, das auf Ton abgepreßt roh bei 113°—115° schmolz. (Lit.: 117°.) Gemischt mit dem von Bundesmann als Durenol angegebenen Körper schmolz es bei 114°—115°. Dieser ist damit als Durenol erwiesen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität Marburg vom Oktober 1923 bis Juni 1925 ausgeführt. Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.

K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für die allezeit interessierte Unterstützung und Anteilnahme zu großem Danke verpflichtet. Ebenso sei meinen sämtlichen akademischen Lehrern an dieser Stelle gedankt für die vielseitige Anregung, die ich durch ihren Unterricht in den verschiedensten Wissenszweigen erfahren habe.

Lebenslauf.

Am 9. September 1898 wurde ich, Franz Josef Hubert Wieners, zu Crefeld (Rhld.) geboren als Sohn des Kaufmannes Eugen Wieners und seiner Ehefrau Margarete geb. Meuwsen. Nach vorherigem Besuch der Volksschule wurde ich Ostern 1908 in die Sexta des dortigen städtischen Gymnasiums aufgenommen. Ende Juni 1915 verließ ich die Unterprima, um als Kriegsfreiwilliger ins Heer einzutreten. Am 8. Dezember 1918 wurde ich aus dem Feldheer entlassen. Nach Erlangung des Reifezeugnisses besuchte ich vom Sommer 1919 ab drei Semester lang die preußische Fachschule für Textilveredelung in Krefeld und war darauf ein Jahr als Chemotechniker in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. in Leverkusen tätig. Noch während der letzten Monate meiner dortigen Beschäftigung ließ ich mich im S.-S. 1921 an der Universität Köln immatrikulieren. Vom W.-S. 1921/22 ab studierte ich dann in Marburg, wo ich im S.-S. 1922 das erste, im S.-S. 1923 das zweite Verbandsexamen bestand.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren v. Auwers, Darapsky, Strecker, Thiel, Weigel, Schäfer, Reißert, Krollpfeiffer, Ziegler, Stuchtey.